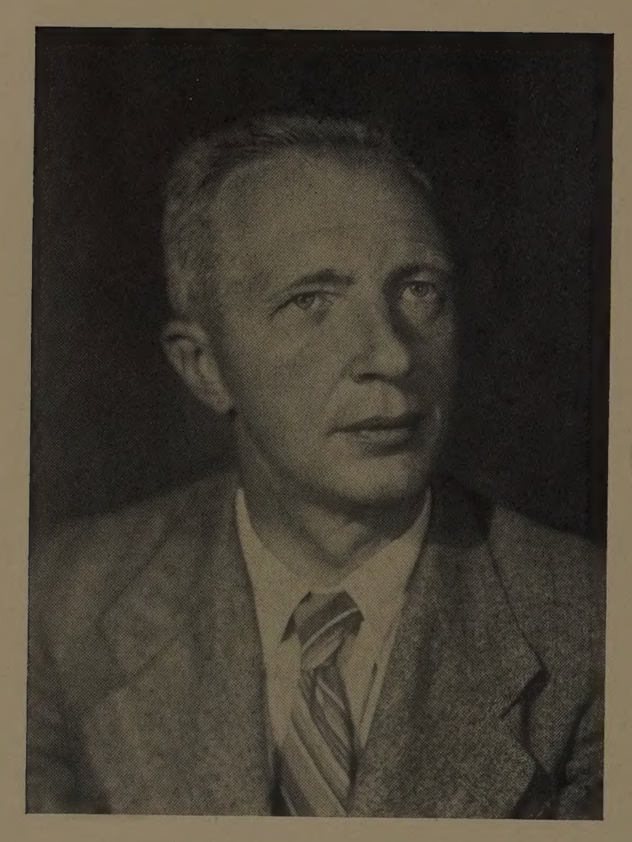


МИХАИЛ МИХАЙЛОВИЧ ДУБИНИН

К ПЯТИДЕСЯТИЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ АКАДЕМИКА МИХАЙЛА МИХАЙЛОВИЧА ДУБИНИНА

Первого января 1951 г. исполнилось пятьдесят лет со дня рождения адемика-секретаря Отделения химических наук Академии Наук СССР, ажды лауреата Сталинской премии академика Михаила Михайловича бинина.

В 1920 г. студент-дипломант Московского высшего технического илища Михаил Михайлович Дубинин приступил к выполнению темы исследованию адсорбции электролитов металлами. Результаты этой боты, проводившейся под руководством его учителя профессора Н.А. Шива, представляли значительный интерес в свете учения Н. А. Шилова адсорбции электролитов и были опубликованы в трудах Российского учно-химического института.

По окончании Технического училища М. М. Дубинин занимается изунием кинетики распределения веществ между двумя жидкими фазами. впервые разработал оригинальную методику эксперимента и провел тальное изучение кинетики распределения уксусной кислоты между дой и различными органическими растворителями. Теоретически кинека распределения была интерпретирована как диффузионный процесс. альнейшие его работы в области кинетики распределения и диффузии ектролитов в гелях вызвали в химических кругах большой интерес диффузионным процессам.

Технически разносторонне образованный и прекрасно знакомый с основами и практическим применением электротехнических измерений, ихаил Михайлович разработал оригинальный метод исследования диффузии, основанный на измерении электропроводности раствора на различых высотах диффузионной трубки. В результате этих работ стало возожным обобщение теории диффузии на область больших концентраций, эполно дисоциированных и гидратированных солей. Продолжительное аучное общение с крупнейшим русским ученым Николаем Александроичем Шиловым, интересы которого в то время сосредоточивались на явлениях адсорбции, сказалось на стремлениях Михаила Михайловича — го снова увлекает исследование поверхностных явлений. В 1925 г. он роводит обширные исследования адсорбции растворенных веществ из одных растворов активированными углями, изучает адсорбцию смеси лектролитов, ряды адсорбции электролитов из разбавленных растворов. езультаты систематических исследований позволили ему подойти к коичественной формулировке законов вытеснения и установить основные акономерности и различия в адсорбции слабых и сильных электролитов.

Изучение адсорбции растворенных веществ из водных растворов затавило М. М. Дубинина обратить пристальное внимание на методы полуения активных углей, не содержащих примесей электролитов. Наряду детальной разработкой методики получения беззольного активированного угля из перекристаллизованной сахарозы Михаил Михайлович предложил еще один новый и быстрый способ, вскоре получивший большое распространение. В качестве активирующего агента была применена азотная кислота, а в качестве исходного продукта — древесный угольсырец. Полученный активированный уголь не изменял электропроводности чистой воды, показывал строго эквивалентную адсорбцию катионов

и анионов и содержал в виде примеси только химически индифферентную двуокись кремния.

На препаратах активного угля из сахара Михаилом Михайловичем совместно с Б. В. Некрасовым было открыто явление обращения адсорбционных рядов — гомологического ряда одноосновных жирных кислот и ряда неорганических кислот. Это явление стало предметом обширной дискуссии на страницах союзных и иностранных журналов и послужило темой многочисленных работ различных школ.

С 1928 г. Михаил Михайлович берет на себя руководство лабораторией сорбционной техники. В дальнейшем вся научно-исследовательская и педагогическая деятельность связывается с этой областью физической химии. Первые годы работы посвящаются разрешению главным образом методических проблем и в этом отношении лаборатория, руководимая М. М. Дубининым, достигает значительных успехов. Нужно отметить работы в области поглощения газов и паров из тока воздуха, как первые систематические исследования в СССР, приведшие к созданию методов расчета динамической активности сорбентов.

Талант экспериментатора и конструктора новых приборов определяет весь этот период исследования Михаила Михайловича в совершенно новой области. Именно тогда и был сконструирован широко известный универсальный динамический прибор для исследования активности поглотителей, — прибор, который получил широчайшее распространение.

Параллельно Михаил Михайлович продолжает исследования методов получения и сорбционных свойств активных углей. Он изучает кинетику сорбции растворенных веществ на углях с различным характером пористости и ориентацию адсорбционных рядов. К этому времени относятся его работы, связанные с изучением сорбционных свойств углей с химически измененной поверхностью, так называемых «окисленных углей», содержащих на своей поверхности кислые окислы крупнопористых препаратов углерода — саж, — и работа по изучению активирования углей смесями неорганических прибавок, представляющая большой интерес для технологии производства обесцвечивающих углей.

В 1931 г. Михаил Михайлович создает монографию «Физико-химические основы сорбционной техники». Подобного рода книг до этого времени не было ни в иностранной, ни в союзной литературе.

В 1935 г. монография подверглась капитальной переработке: были добавлены новые разделы, основанные на теоретических и экспериментальных работах автора.

С начала 1932 г. М. М. Дубинин, всегда живо откликающийся на запросы техники, приступает к фундаментальному исследованию процесса сорбции паров активными углями. Им была разработана методика, основанная на принципе сорбционных весов, позволявшая изучать изотермы сорбции паров в интервале равновесных давлений от 10^{-5} мм рт. ст. до давления насыщенных паров. На многочисленных образцах активных углей с различным характером пористости проведено исследование температурной зависимости изотермы сорбции и изотерм сорбции различных паров. Сравнительный анализ экспериментального материала с точки зрения потенциальной теории и теории капиллярной конденсации привел к совершенно определенным выводам о механизме сорбции паров.

В результате было доказано, что вся совокупность экспериментальных фактов может быть объяснена в свете потенциальной теории физической адсорбции. На основе экспериментальных исследований и теории адсорбционного потенциала Михаил Михайлович еще больше усовершенствовал свою теорию, что позволяло более точно вычислить изотермы различных паров.

В технике поглощения газов и паров пористые поглотители редко используются в статических условиях. Поэтому внимание М. М. Дубинина было направлено на область динамики сорбции также и в дальней-

...м; в период 1932—1933 гг. большое развитие получили работы Михаила ...хайловича по кинетике и динамике сорбционных процессов.

Тогда же систематически изучается кинетика и динамика хемосорбции ...слых парообразных веществ натронной известью. Накопленный экспе...ментальный материал подвергся анализу и обобщениям, в результате ...о было показано, что приближенная схема Н. А. Шилова вполне удов...творительно применима к данному случаю. В общей схеме динамика ...мосорбции, являвшейся первой попыткой теоретической обработки опыт...го материала, дана приближенная картина процесса, которая в сущест...нных чертах принимается также в более точной теории, разработанной ...оследствии другими авторами.

В это же время М. М. Дубининым разрабатываются основные представ...ния о динамике сорбции смеси паров и динамической активности слоев ...рбента переменного сечения. Эти работы привели к созданию метода ...счета шихты рекуперационных адсорберов, имеющего большое практи...ское значение.

Михаил Михайлович установил, что время работы адсорбера зависит ... чувствительности индикатора, определяющего момент отработки слоя. ...о обстоятельство раньше не принималось во внимание, а между тем ...о оказывает решающее влияние на определение динамической актив...сти слоя адсорбента.

М. М. Дубинин посвящает ряд работ принципиальному разрешению ...туальнейших вопросов рекуперационной техники и производства хлор...нковых активных углей. Исследования кинетики и динамики десорб...и парообразных веществ из слоев активных углей позволили проана...зировать особенности процесса при переходе от элементарных слоев ...ля к слою конечной длины. Была разработана схема процесса десорб...и и показано влияние температуры на изменение распределения сорби...ванных паров по длине слоя. Эти выводы также имели непосредственное ...актическое значение для рекуперационной техники.

Развивая только что изложенные представления, М. М. Дубинин раз...батывает общую теорию динамики сорбции смеси парообразных веществ. ...десь вводятся понятия о коэффициентах вытеснения и даются основные ...равнения для определения времени динамической работы слоя угля по ...оим компонентам смеси. Экспериментальная проверка теоретических ...выводов увенчалась подтверждением общей картины процесса и предложен...ых уравнений.

Дальнейшие исследования М. М. Дубинина посвящены динамике ...заимодействия газов и угля при высоких температурах. Эти вопросы, ...носящиеся непосредственно к динамике активирования угля, оставались ...весьма мало изученными. М. М. Дубинин разработал общую схему процесса ... ввел представление о стационарном реагирующем слое. Безукоризнен...ые в экспериментальном отношении опыты подтвердили правильность ...сходных положений. Дальнейшее развитие работы привело к важным ...рактическим выводам.

Ряд исследований, выполненных Михаилом Михайловичем в 1936—...937 гг., был тесно связан с изучением механизма сорбции парообразных ...веществ активными углями. Анализ всей совокупности эксперименталь...ых данных позволил сделать вполне определенный вывод о том, что про...есс сорбции изученных парообразных веществ активными углями с раз...личным характером пористости следует потенциальной теории физической ...дсорбции.

Основываясь на этих наблюдениях, М. М. Дубинин формулирует бо...ее точное второе приближение теории относительно значений коэффициен...ов аффинности характеристических кривых. Было показано, что эмпи...ический метод вычисления изотерм адсорбции парообразных веществ ...егко обосновывается потенциальной теорией адсорбции при уточнении ...изического смысла значений коэффициентов аффинности характеристиче-

ских кривых для различных парообразных веществ. Все это позволил предложить наиболее общий метод вычисления изотерм сорбции парообразных веществ.

С 1940 г., а затем в период Великой Отечественной войны, когда советские ученые отдавали все знания укреплению обороноспособности нашей Родины, Михаил Михайлович со свойственной ему энергией работал над разрешением теоретических и практических задач в области противохимической защиты.

В сентябре 1943 г. М. М. Дубинин был избран действительным членом Академии Наук СССР. В Институте физической химии АН СССР он организует лабораторию сорбционных процессов и утверждается заведующим этой лабораторией. Основное направление исследований лаборатории было связано с изучением адсорбции парообразных и растворенных веществ в связи со структурой адсорбентов.

В первых работах лаборатории преимущественно изучались изотермы адсорбции паров бензола и метилового спирта на ряде углей из сахара с закономерно изменяющейся структурой. Тонкая структура этих образцов была оценена по адсорбции растворенных веществ с различными размерами молекул методом «молекулярных щупов». Детальный анализ характеристических кривых для умеренно проактивированных углей позволил установить, что для всех образцов углей распределение адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам в интегральной форме выражалось одним и тем же уравнением. Это позволило развить потенциальную адсорбцию в сторону рассмотрения характеристического уравнения, как статистического, определяемого функцией распределения объемов адсорбционного пространства по адсорбционным потенциалам. В результате было получено общее уравнение изотермы сорбции для паров на активном угле, соответствующее опытным данным в широком интервале равновесных концентраций.

Исходя из теории адсорбционных сил, М. М. Дубинин показал, что коэффициент аффинности характеристических кривых в потенциальной теории адсорбции может быть приближенно выражен отношением молярных объемов парообразных веществ в жидком состоянии. Этот вывод в сочетании с уравнением изотермы адсорбции М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича привел к общему уравнению изотермы адсорбции для любого пара. При этом физические свойства пара могли быть выражены только двумя константами: молярным объемом ожиженного пара и упругостью насыщенного пара жидкости. Таким образом была решена задача о приближенном количественном выражении адсорбируемости паров на активных углях. Постоянная связь Михаила Михайловича с работниками заводов позволила ему совершенно конкретно сформулировать основные направления для исследования в области рекуперации паров летучих растворителей применительно к имеющимся установкам и для накопления материалов к проектированию новых конструкций.

В большом ряде работ, продолжающихся и в настоящее время, М. М. Дубинин дает классификацию структурных типов активных углей, основанную на рассмотрении характеристических кривых потенциальной теории адсорбции в достаточном приближении однозначно определяющихся структурой изученных активных углей и препаратов углерода.

В лаборатории сорбционных процессов, которой руководит М. М. Дубинин, создан новый метод исследования изотерм сорбции паров — метод независимого взвешивания адсорбируемого вещества, открывающий возможности точного измерения адсорбции паров не только на пористых сорбентах, но и на измельченных непористых кристаллических порошках с удельной поверхностью всего лишь 1 м/г. Относительная чувствительность нового метода оказалась в тысячу раз больше обычного метода вакуумных сорбционных весов.

Основное значение в работах лаборатории имели исследования струк-

ы важнейших адсорбентов, в особенности активных углей и препаратов ерода и их адсорбционных свойств. Были созданы методы измерения ьемов различных разновидностей пор: микропор, переходных пор и кропор, основанные как на физических измерениях, так и на исследова- и адсорбции паров и растворенных веществ. Характер тонкой структуры кропор исследовался по ранее разработанному методу «молекулярных пов».

Для исследования теплот сорбции в лаборатории была создана кало- метрическая установка. Термическая чувствительность калориметра ставляет одну стотысячную долю градуса, а калориметрическая — от ти стотысячных до двух десятитысячных долей малой калории на грамм сорбента. Эти показатели далеко превосходят все известные достижения рубежных исследователей.

В лаборатории открыто новое явление капиллярного расслаивания при сорбции растворов пористыми сорбентами со значительным объемом реходных пор, аналогичное капиллярной конденсации паров. Деталь- е исследование изотерм сорбции бинарных жидких смесей для областей ограниченного смешения компонентов, областей расслаивания и кристал- зации позволило обосновать физическую природу этого явления и на- тить пути для изучения по этому способу структуры пористых сорбентов.

Педагогическая деятельность Михаила Михайловича началась еще молодые годы. В 1921 г. он приглашается преподавателем физики и хи- ии на Рабочий факультет Московского высшего технического училища, в 1922 г. утверждается ассистентом по кафедре неорганической химии ВТУ. В эти годы им был разработан и осуществлен лабораторный прак- кум по неорганической химии. Большая педагогическая ценность этого кумента, оставшегося в рукописи, обусловлена чрезвычайной нагляд- остью метода преподавания: студент обучался довольно сложным вычи- лениям результатов опыта, осуществляемого весьма простыми средствами.

Педагогический талант Михаила Михайловича сказался и в дальней- ем, когда ему в 1927 г. было поручено преподавание аналитической хи- ии в МВТУ. Он умел находить новые пути воспитания химического мыш- ения студентов, предлагая часто несколько необычные задачи и методы их ешения. Это заставляло учащихся больше мыслить самостоятельно и еньше обращаться к учебникам.

Совершенно новая отрасль деятельности появляется с утверждением ихаила Михайловича в 1928 г. в должности старшего ассистента Проти- огазовой лаборатории МВТУ. Здесь Михаилу Михайловичу пришлось актически заново не только создавать практикум, но и изобретать, кон- руировать и осуществлять целые установки. Организационные способ- ости и умение сгруппировать вокруг себя работоспособный коллектив ривели к тому, что противогазовая лаборатория стала своего рода пока- ательным центром в этой новой отрасли педагогики.

Многие десятки учеников М. М. Дубинина вышли из этой лаборатории, осприняв его богатый педагогический опыт.

Одновременно с преподавательской деятельностью Михаил Михайло- ич собирал ценнейшие материалы для чтения новых курсов и создания чебников. Курс лекций является оригинальным творением М. М. Дуби- ина, сочетая в себе глубину теоретической мысли, яркие жизненные об- азы и широкие практические приложения учения об адсорбции. Создан- ая к 1931 г. монография «Физико-химические основы сорбционной тех- ики» являлась одновременно и учебником расширенного типа. Позднее торое издание этой книги было переработано в настоящий учебник, кото- ым пользуются во многих учебных заведениях Союза.

В начале 1948 г. М. М. Дубинин избирается академиком-секретарем тделения химических наук АН СССР. Основное внимание Михаил Ми- айлович уделяет вопросам взаимодействия науки с социалистической ромышленностью.

При участии Михаила Михайловича Дубинина организуются нов институты и лаборатории.

Много внимания он уделяет укреплению связи ученых Москвы и Лени града с Союзными академиями и филиалами АН СССР, им проводят научные совещания и конференции.

Таким образом, с каждым годом круг деятельности М. М. Дубини расширяется и углубляется. Его пятидесятилетие застает его в расцве сил, в кипучей научной, педагогической и общественной работе, во гла созданной им школы, руководителем крупнейшего объединения химич ских институтов — Отделения химических наук Академии Наук СССР.

К славному пятидесятилетию Михаила Михайловича его товарищ ученики и широкие круги советских химиков шлют ему искренние пож лания здоровья, сил и дальнейших творческих успехов на благо и пр цветание советской науки и техники.

К. В. Чмут

ОТЕНЦИАЛЫ РАЗЛОЖЕНИЯ АЦЕТОНОВЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ КАДМИЯ*

О. К. Кудра и П. П. Туров

В предыдущих работах при исследовании влияния катодной плотности ока на структуру выделяемого металла было замечено изменение напря- ения на клеммах ванны в момент появления рыхлых черных катодных адков [3]. Рентгенографическими исследованиями этой разновидности адков меди, кадмия и цинка установлено наличие в них окислов и одно- ременно обнаружено увеличение параметров кристаллических решеток, бусловленное внедрением водорода [4]. Интересно, что получаемые таких же условиях черные осадки серебра не содержат ни окислов, ни одорода. Это обстоятельство свидетельствует, повидимому, о том, что бразование рыхлых осадков при высоких плотностях тока хотя и со- ровождается во многих случаях окислением осадков, а также внедрением них водорода, все же не может быть однозначно объяснено только тими факторами.

В связи с этим одним из нас [5] было высказано предположение, что ыхлые осадки образуются вследствие разряда сложных катионов (типа втокомплексов), которые являются постоянными спутниками простых онов в растворе [6]. С целью подтверждения правильности этого пред- оложения было предпринято изучение потенциалов разложения в вод- ых растворах солей меди, кадмия и серебра при помощи видоизмененной етодики снятия кривых ток — напряжение, позволяющей варьировать атодную плотность тока в широких пределах с относительным сохране- ием постоянства анодной плотности тока. При этом были обнаружены ва потенциала разряда ионов. Один из них, более низкий, соответствовал ыделению плотного гладкого осадка и объяснялся, предположительно, азрядом простых ионов; другой, более высокий, совпадал с появлением а катоде черни и связывался с разрядом сложных ионов. Эти два потен- иала численно отличались довольно значительно, иногда до 1,5 V [5].

Однако наличие второго перегиба на $I - V$ кривой могло быть вызвано и другими причинами. Например, общеизвестна зависимость электродных потенциалов от структуры электродного материала. Возникает естествен- ный вопрос, не является ли изменение структуры металла во время самого электролиза, при высоких плотностях тока, причиной второго перегиба на $I - V$ кривой. Убедительный ответ на этот вопрос дает исследование Е. М. Скобца и О. К. Кудры [7]. На снятых ими $I - V$ кривых в ра- створах $CdSO_4$, $CuSO_4$ и $NaCl$ на установке ручного полярографа с ртутным капельным электродом, т. е. в условиях, исключающих влияние изменения структуры катода во время электролиза на величину катод- ного потенциала, опять-таки были получены во всех опытах два потен- циала разряда. Прямые измерения анодного потенциала во время электролиза обнаружили при этом колебания его лишь в пределах около

---

* Примечание при корректуре.

В настоящей работе вторые потенциалы трактуются с точки зрения гипотезы разряда комплексных ионов, выдвинутой и развиваемой О. К. Кудра. Имеются, одна- ко, и другие толкования (см. П. П. Туров [1, 2]).

20 mV, тогда как разница между значениями напряжения разложен первого и второго подъемов тока составляла свыше 1 V.

Таким образом можно считать твердо установленным, что наличие вт рого подъема тока на $I - V$ кривых не связано с изменением структур осаждаемого металла, а обусловлено наличием нового электрохимическо процесса, происходящего на катоде.

Наиболее естественным кажется предположить, что новым электр химическим процессом, вызывающим второй подъем на $I - V$ криво есть разряд водородных ионов растворителя — воды. Именно тако мнения придерживается Ильковит [8], изучавший вторые потенциал возникающие на полярограммах различных растворов. По мнению п следнего, на водородную природу вторых потенциалов указывает тот фак что даже при значительных плотностях тока не удается достигнуть пр дельного тока на второй волне $I - V$ кривой, а это свидетельствует о то говорит Ильковит, что резервуар, поставляющий электровосстанавлива щееся вещество, является практически неисчерпаемым. Таким резервуа ром может быть, очевидно, только растворитель — вода, а восстанавлива щимся веществом ионы водорода.

Такая трактовка вторых потенциалов не свободна, как нам кажетс от некоторых недостатков. С ее помощью затруднительно объяснить целы ряд наблюдаемых весьма существенных фактов. Так, одним из нас ране указывалось [9], что образование на катоде черни с одновременным появ лением на $I - V$ кривой второго подъема тока в подавляющем большин стве случаев не сопровождается выделением водорода. Аналогичные на блюдения отмечены Е. М. Скобцом и О. К. Кудрой при снятии полярограм в нейтральных растворах некоторых солей, тогда как в тех же условия при тех же плотностях тока происходило бурное выделение водорода пр применении подкисленных растворов этих же солей или при исследовани растворов кислот [7]. Следует подчеркнуть, что в последней работе като дом служил ртутный капельный электрод, т. е. применялся материал не способный к поглощению водорода.

Мысль об идентичности электрохимического процесса, соответствую щего вторым потенциалам (разряд H^+, как это полагает Ильковит), неза висимо от природы растворенного вещества, трудно также согласоват с наблюдающейся значительной разницей между значениями вторых по тенциалов, полученных для различных растворов, достигающей иногда по данным того же Ильковича, 0,9 V.

Попытку свести эти различия к различию в величинах перенапряжени водорода в отдельных опытах, как это делает Ильковит, вряд ли можн считать вполне удовлетворительной, так как важнейшие факторы, опре деляющие перенапряжение, а именно: плотность тока, концентрация рас творов и материал катода во всех опытах были почти одинаковыми.

Но наиболее убедительным, нам кажется, указанием на недостаточность допущения связи вторых потенциалов с разрядом H^+ воды являются результаты, полученные Е. М. Скобцом и О. К. Кудрой на полярограммах, снятых в растворах кислот HCl и H_2SO_4, где, как и в растворах солей, получены два катодных потенциала разряда. Последовательное применение гипотезы Ильковича в этом случае приводит к допущению двух катодных потенциалов для одного и того же электрохимического процесса, что, конечно, вызывает затруднения в термодинамическом толковании их.

Ссылка Ильковича на невозможность достижения предельного тока на втором подъеме $I - V$ кривой, как на доказательство водородной природы его, предполагает обязательный мгновенный распад воды на H^+ и OH^- при удалении одного из них из раствора. Нам кажется, что такое предположение также нуждается в доказательстве. Укажем в связи с этим на результаты исследования анодной поляризации платиновых электродов при различных плотностях тока в водных растворах H_2SO_4 и других

лородных кислот Глазером, Бозе и др., приводимые Л. Лебланом [10]. блан указывает, что эти авторы в ряде случаев обнаружили по два, и более анодных потенциалов разряда. Например, для растворов H_2SO_4 аружены потенциалы 1,14; 1,67; 1,95 и 2,60 V соответственно разряду юв O^{--}, OH^-, SO_4^{--} и HSO_4^-. Из этих наблюдений Леблан делает вывод, скорость диссоциации воды на H^+ и OH^- ионы довольно ограниченная, и является причиной достижения предельного тока для процесса ряда OH^-, т. е. вывод, прямо противоположный допущению Ильковича.

Заслуживают внимания также измерения сопротивления электролиеской ячейки в зависимости от налагавшегося внешнего электрического ия, произведенные Ильковичем в упомянутой работе. Результаты этих ерений показали на плавное, а не скачкообразное изменение сопро вления, что приводит к заключению, что и изменение сопротивления ейки никак не может быть причиной наличия двух перегибов на I — V вых.

Чтобы показать общность явления двух катодных потенциалов разряда к в водных, так и в неводных растворах, О. К. Кудра и Г. С. Клейбс] сняли I — V кривые в системах $AsBr_3$ — $(C_2H_5)_2O$, $SbCl_3$ — $(C_2H_5)_2O$ $AlBr_3$—C_2H_5Br. В исследованных растворах было обнаружено по два годных потенциала разряда. По мнению этих авторов, полученные и данные могут служить также подтверждением гипотезы о наличии растворах наряду с простыми еще и сложных ионов, разряд которых жет вызвать второй перегиб на I — V кривых.

Изучение изменения величин вторых потенциалов, наблюденных в водх растворах солей меди, серебра, цинка и др., в зависимости от контрации растворов обнаружило ярко выраженную иденцию роста последних с разведением [5], прим этот рост непропорционально велик в сравнении аналитической убылью концентрации. Это должно, к будто, указывать на быстрый спад концентрации ожных катионов в растворе с разведением, если разду последних приписывать вторые перегибы на I — кривых, что, казалось бы, в свою очередь, должно агоприятствовать скорейшему достижению предельго тока на второй волне I — V кривой. Это лочное заключение не нашло, однако, до сих пор экериментального подтверждения.

Рис. 1

Все эти факты, равно как и отсутствие методов, зволяющих однозначно констатировать наличие ожных ионов в растворе, настоятельно требуют дальйших исследований природы и свойств вторых потеналов. С этой целью нами и предпринято настоящее следование. В качестве растворителя был выбран цетон. Его способность растворять многие неорганические вещества с образованием электропроводящих стем общеизвестна. Кроме того, для наших целей он ыгодно отличается от воды тем, что в нем отсутствуют заметных количествах такие агенты, как H^+ и H^-, способные к взаимодействию с растворенными ществами.

Исследование производилось по обычной схеме снятия I — V кривых. аствор помещался в стеклянный с двумя шлифами сосуд. Две вогнутые, аянные в нижнюю часть сосуда, платиновые пластинки общей поверхостью в 682 мм² служили анодом. В качестве катодов применялись впаяные в пришлифованные стеклянные пробки платиновые стержни разного азмера, попеременно вводимые в сосуд (рис. 1).

Такая конструкция сосуда позволяла простой заменой одного катода ругим снимать в любом растворе несколько I — V кривых, существенно

отличающихся между собой катодными плотностями тока при относител[ь]ном постоянстве анодной. В данной работе применялись четыре катод[а], поверхности которых равнялись 111; 27,3; 10,5 и 2,4 мм². При так[их] размерах катодов, и особенно при сравнительно большой поверхнос[ти] анода, удавалось очень четко выявлять изменения, происходящие на к[а]тоде в процессе снятия $I - V$ кривых. Измерительными приборами сл[у]жили вольтметр с ценою деления в 0,02 V и гальванометр с ценой делен[ия] в $0{,}37 \cdot 10^{-6}$ А, соответственно шунтировавшийся.

Примененные препараты подвергались тщательной очистке и сушк[е]. Ацетон длительно выдерживался над хлористым кальцием и затем дважд[ы] перегонялся. Для работы употреблялась фракция, отогнанная при те[м]пературах кипения 55,6—56,0° С. Соли кадмия (CdJ_2 и $CdBr_2$) дважд[ы] перекристаллизовывались и затем тщательно высушивались. Бромисты[й] кадмий сушился в токе сухого HBr.

Измерения потенциалов разложения растворов иодистого кадмия бы[ли] произведены в довольно широких пределах концентраций, начиная с 20 и до 0,03% (весов.) CdJ_2. При этом [в] всех исследованных растворах бы[ло] установлено наличие двух потенци[а]лов. На рис. 2 приведены $I - V$ кр[и]вые для 0,06% CdJ_2.

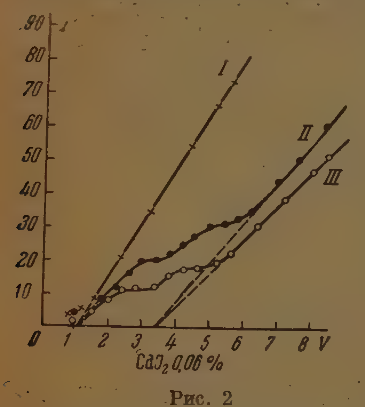


Рис. 2

Кривая I на рис. 2 соответству[ет] наибольшему размеру катода (111 мм²)[;] кривая II отвечает размеру катода [в] 27,3 мм²; кривая III получена п[ри] размере катода в 10,5 мм². Ввиду т[о]го что размер анода при всех трех и[з]мерениях оставался неизменным, ано[д]ные плотности тока одинаковы дл[я] всех трех кривых, поэтому наличи[е] нового перегиба на II и III кривы[х] может быть приписано только новом[у] катодному процессу. Непосредстве[н]ными наблюдениями установлено, что, в то время как первый катод п[о]крывался при измерениях плотным гладким слоем металлического кадми[я], на втором и третьем электродах выделялись черные рыхлые осадк[и]. Таким образом получены результаты, совершенно аналогичные те[м], которые были описаны в цитированных работах при исследовании водны[х] растворов [5, 9]. Это является особенно интересным в связи с тем, чт[о] в данном случае появление второго потенциала никак не может быть при[]писано процессу разряда водородных ионов. Отметим, что в исследованны[х] в настоящей работе системах выделение газообразных продуктов на катод[е] замечено не было. Что касается возможности восстановления ацетон[а] до пинакона или изопропилового спирта, то вопрос пока остается откры[]тым. Аналогичные результаты получены и в растворах других кон[]центраций. Значения полученных потенциалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрация CdJ_2 в весов. %	Значения потенциалов при поверхности катодов			
	111 мм²	27,3 мм²	10,5 мм²	2,4 мм²
20	0,95	—	2,00	2,00
10	0,98	2,00	2,00	2,10
5	1,00	2,60	2,60	2,70
2	1,02	2,70	2,80	2,80
1	1,00	2,80	2,80	2,80
0,5	1,05	2,90	3,00	3,00
0,1	1,08	3,20	3,30	3,40
0,06	1,10	3,40	3,40	—
0,03	1,10	3,50	3,60	—

Потенциал, указанный в графе первой при наибольшем размере катода наруживается и при всех остальных электродах, наряду с потенциала-, которые приведены в соответствующих других графах таблицы. новременно со снятием $I - V$ кривых производились наблюдения за менением характера катодного осадка при помощи лупы. Установлено, о на участках кривых от начала и до второго подъема тока всегда выдеется плотный осадок, светлый в разведенных растворах, постепенно темющий по мере возрастания концентрации. С началом второго подъема ка сразу же образуется черный рыхлый осадок (еж).

Появление газообразных продуктов на катоде ни разу не было замею, хотя сила тока в отдельных опытах достигала 5 mA, что соответстволо бы выделению 35 мм³ водорода в минуту, т. е. даже частичное выделее водорода или других газообразных продуктов не могло бы оставаться замеченным. Предельный ток первой волны, особенно в разведенных створах, легко достигался. Устойчивые силы тока, на участках первого дъема тока, устанавливались довольно медленно (5—10 мин.). На участвторого подъема тока устойчивые силы тока устанавливались довольно ıстро (0,5—1 мин.), но оставались в устойчивом положении непродолтельно, после чего имела место тенденция к дальнейшему росту, повимому, вследствие быстрого разрастания рыхлого осадка (ежа) в глубь створа. Предельный ток для этой волны $I - V$ кривой, даже в наиболее зведенных растворах и при применении значительных напряжений о 15 V), не достигался. Особого внимания заслуживает теннция к значительному росту личин вторых потенциалов с

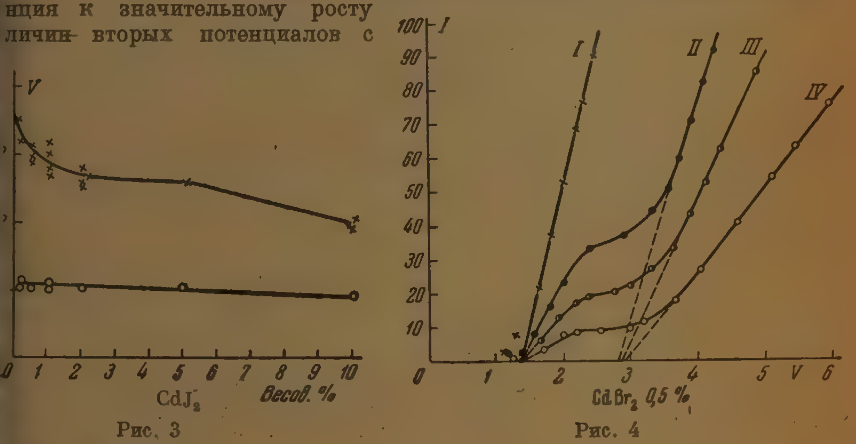


Рис. 3 Рис. 4

азведением. Это видно очень хорошо из данных табл. 1. Более наглядая картина получается, однако, при графическом изображении поученных значений потенциалов в зависимости от концентрации раствоов. На рис. 3 представлена эта зависимость.

Из рис. 3 видно, что, в то время как первый потенциал отличается потоянством, величины второго потенциала особенно резко возрастают области разбавленных растворов. Природа этой тенденции к росту пока е вполне ясна. Во всяком случае ее нельзя объяснить убылью конентрации электровосстанавливающегося вещества вследствие разведеия, т. е. ростом электродного потенциала в соответствии с формулой $E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln c$. Затруднительно также объяснить это увеличением омического спада напряжения в ячейке с разведением, так как оба эти фактора должны были бы в некоторой мере сказаться и на изменении первого потенциала, что, однако, не наблюдается.

Растворы бромистого кадмия были исследованы в более узких интервалах концентрации ввиду малой растворимости этого препарата в ацето-

не. Тем не менее и тут удалось получить результаты, вполне аналогичные тем, которые наблюдались в растворах CdJ_2. На рис. 4 приведены кривые, полученные в 0,05% растворе бромистого кадмия.

Как показывает рис. 4, и тут вполне четко обнаруживаются два потенциала разложения. При этом, так же как и в иодистом кадмии, появление второго подъема тока на $I — V$ кривых сопровождается образованием черного рыхлого осадка на катоде. Наличие двух катодных потенциалов установлено во всех областях исследованных концентраций. В табл. 2 приведены значения полученных потенциалов в растворах бромистого кадмия в ацетоне.

Таблица 2

Концентрация $CdBr_2$ в весов. %	Значения потенциалов при поверхности катодов			
	111 мм²	27,3 мм²	10,5 мм²	2,4 мм²
Насыщенный	1,35	—	2,60	2,70
0,5	1,40	2,90	3,00	3,00
0,25	1,45	3,25	3,25	3,25
0,05	1,45	3,40	3,60	3,60

Как видно из табл. 2, здесь, как и в случае растворов иодистого кадмия, также имеется тенденция к сильному возрастанию вторых потенциалов с разведением. Эта тенденция особенно наглядно представлена на рис. 5, на котором приведены значения полученных потенциалов в зависимости от концентрации раствора.

Результаты настоящей работы, устанавливающей наличие двух потенциалов разложения в ацетоновых растворах, где, повидимому, исключена возможность объяснения вторых перегибов на $I — V$ кривых разрядом водородных ионов, указывает на необходимость выдвижения других объяснений природы вторых потенциалов. В то же время полученные данные, вполне аналогичные тем, которые ранее были установлены при исследовании условий образования плотных и рыхлых катодных осадков в водных растворах, свидетельствуют о том, что появление рыхлых черных осадков связано с новым катодным процессом, отличным от процесса отложения обычного гладкого плотного слоя металла. Все это может служить подтверждением высказанной одним из нас ранее гипотезы [5, 9], связывающей образование рыхлых катодных осадков с разрядом комплексных катионов, являющихся постоянными спутниками простых ионов в растворах.

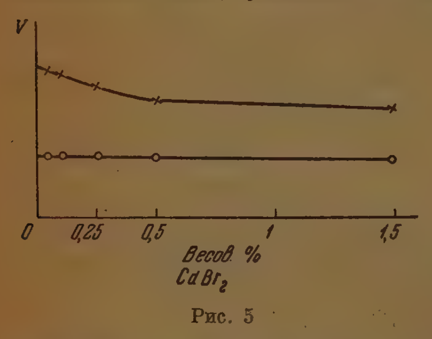


Рис. 5

Выводы

1. Сняты кривые напряжение — сила тока при различных катодных плотностях тока CdJ_2 и $CdBr_2$ в широком интервале концентраций в ацетоне.

2. Во всех случаях при высоких катодных плотностях тока обнаружены два перегиба на кривой напряжение — сила тока, причем более низкому

енциалу соответствует выделение плотного гладкого осадка металла, ее высокому — рыхлая чернь. Выделение газообразных продуктов катоде не наблюдалось.

3. Установлено, что изменение первого потенциала с разведением нечительно, тогда как вторые потенциалы с разведением заметно возрали, особенно сильно в области разведенных растворов.

4. Экспериментальные данные, полученные в этой работе, не противоре- ранее высказанной О. К. Кудра гипотезе о существовании в растворе яду с простыми еще и сложных ионов, разряд которых при высоких тностях тока может обусловливать второй катодный потенциал.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
4.VII.1948

ЛИТЕРАТУРА

М. П. Туров, Диссертация, 1949, ИОНХ, АН УССР.
П. П. Туров и Е. М. Скобец, Журн. физ. химии, **24**, 694, 1950.
О. К. Кудра, Зап. Ін-ту хіміі АН УРСР, **1**, 81, 1934; **3**, 285, 1935; Журн. общ. хим., **1**, 120, 1935.
О. К. Кудра и К. П. Иванов, Зап. Ін-ту хіміі АН УРСР, **3—4**, 299, 1934; Журн. физ. хим., **6**, 469, 1935.
О. К. Кудра, Зап. Ін-ту хіміі АН УРСР, **2**, 127; 1938; Журн. физ. химии, **12**, 148, 1938.
Н. А. Изгарышев, Е. М. Майорова, Журн. общ. химии, **6**, 1208, 1936.
Е. М. Скобец и О. К. Кудра, Зап. Ін-ту хіміі АН УРСР, **2**, 227, 1947; Журн. прикл. химии, **20**, 1176, 1947.
D. Ilkovič, Collection of Czech. Chem. Commun., **11**, 480, 1932.
О. К. Кудра, Зап. Ін-ту хіміі АН УРСР, **1**, 49, 1937.
М. Леблан, Руководство по электрохимии, М.—Л., 1931, стр. 308.
О. К. Кудра Г. С. Клейбс, Журн. физ. химии, **15**, 228, 234, 1941; Зап. Ін-ту хіміі, **1**, 83, 95, 1941.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛО В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИСТОМ АЛЮМИНИИ — ХЛОРИСТОМ НАТРИИ КАК РАСТВОРИТЕЛЕ

Ю. К. Делимарский, Л. С. Беренблюм и И. Н. Шейко

Хлористый алюминий в смеси с хлоридами щелочных металлов был объектом мн гих электрохимических исследований. Например, Н. С. Фортунатов [1] разработал сп соб электролитического рафинирования алюминия, основанный на применении хл ристого алюминия в качестве составной части расплавленного электролита. Эт способ может быть также использован для переработки термического силикофер алюминия.

Хлористый алюминий как растворитель был исследован главным образ В. А. Плотниковым и Н. С. Фортунатовым [2—4]. Сюда относятся работы по эле тропроводности, электролизу, потенциалам разложения и гальваническим цепя Система $AlCl_3$ — NaCl была также исследована А. И. Кряговой [5, 6]. В. А. Избек и Н. Г. Човнык [7] исследовали потенциалы разложения хлоридов металлов, пр меняя в качестве растворителя хлористый алюминий. Значительно позже аналоги ные исследования были выполнены Интема и его соавторами [8], которые в качес ве растворителя применяли расплавленный электролит: $AlCl_3$— NaCl — KCl.

В. А. Избеков и Н. Г. Човнык для хлористого кадмия и хлористого серебра нашл по два потенциала разложения. Интема тоже во многих случаях нашел по два п тенциала, соответствующих, по его мнению, выделению металлических осадков разли ной структуры. Так, например, было найдено, что при 2,12 V выделяется гладки алюминий, а при 2,27 V начинают расти дендриты.

Как было нами отмечено в одной из прежних работ [9], имеющиеся в литерату величины потенциалов разложения хлоридов в хлористом алюминии как растворител не только не позволяют вычислить относительные электродные потенциалы металло но даже составить приблизительный электрохимический ряд напряжений в этом ра творителе. Электрохимический ряд металлов, составленный нами на основании по лярографических исследований, тоже не может считаться вполне достоверным, так ка полученные при этом величины нельзя рассматривать как потенциалы разложения соответствующие термодинамическим равновесным электродным потенциалам. Пр полярографических исследованиях, в которых применялись большие деполяризу щиеся аноды, получались явно заниженные величины, что нами и было отмечено

Построение электрохимического ряда металлов должно быть основан на величинах электродных потенциалов, близких к равновесным. Поляро графический метод не удовлетворяет этому требованию. Поэтому для уста новления более достоверного электрохимического ряда напряжений м решили провести исследование, которое позволило бы получить величин электродных потенциалов, близких к равновесным.

Для выяснения вопроса, разряду каких ионов обязано появление дву перегибов на $I - V$ кривых, желательно было бы определить величин относительных потенциалов отдельных электродов. Величины анодны потенциалов могли бы показать, насколько разнится активность анионо (например, ионов хлора) в различных расплавленных электролита Кроме того, представляло интерес установить, как изменяются величин отдельных электродных потенциалов в зависимости от температуры Для выяснения всех этих вопросов и была выполнена настоящая работа

Методика и аппаратура

Препараты (хлориды металлов) готовили так, как это описано в наше прежней работе [9]. В качестве растворителя применяли расплав, состоя щий из эквимолекулярных количеств хлористого алюминия и хлористог натрия. Как было установлено У. И. Шварцманом [10], такое соотношени

чает комплексу состава $NaAlCl_4$ с температурой плавления 152° С. плав такого состава в большом количестве был сразу приготовлен углодонной колбе с притертой пробкой и разлит в оттянутые пробирки, орые после заполнения запаивались. Все исследование было выполнено этом однородном расплаве. Количество исследуемого хлорида составля- один молярный процент по отношению к комплексу. Тройной электро- готовили перед каждым опытом в стаканчике с пришлифованной крыш- . В настоящей работе исследованы такие хлориды: $TlCl$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, Cl_2, $SnCl_2$, $PbCl_2$, $CdCl_2$, $CuCl$, $AgCl$, $SbCl_3$, $BiCl_3$, $NiCl_2$.

Исследования производились в температурном интервале 300—500° С. мерительная схема приведена на рис. 1.

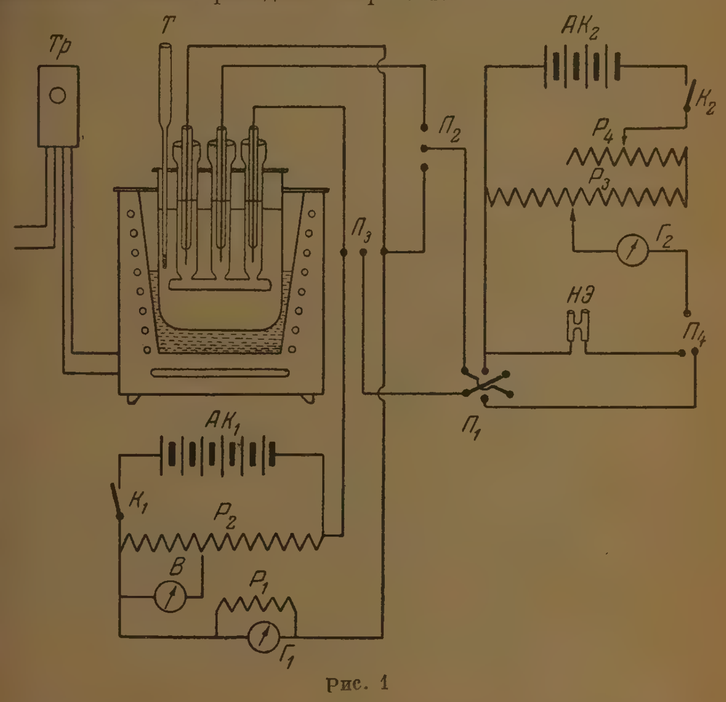


Рис. 1

Напряжение измеряли при помощи вольтметра с ценой одного деления 02 V. В качестве гальванометра служил прибор с внутренним сопротив- нием 2130 Ω и ценой одного деления $0{,}24 \cdot 10^{-6}$ А. Чувствительность льванометра можно было изменять при помощи добавочного шунта. ектродвижущие силы измеряли, с точностью до 0,004 V, на потенцио- тре.

Сосуд для электролиза, изготовленный из стекла пирекс, изображен рис. 1.

Отверстия сосуда закрывались асбестовыми пробками, с вмонтирован- ыми в них электродами. В крайние колена сосуда вставлялись электроды, которых отлагались продукты электролиза. Катод был платиновый, од — графитовый. В среднее колено помещался платиновый электрод авнения. Графитовые аноды были предварительно прохлорированы и окалены. Для каждого опыта применяли свежие графиты.

Термостатом служила селитряная баня, состоящая из эквимолекулярных ко- честв нитратов натрия и калия, помещенная в электропечь, температура которой мерялась при помощи кварцевого термометра, вставленного в солевую баню. По- оянство температуры в пределах ±2° С достигалось при помощи терморегулятора.

В нагретую до желаемой температуры солевую баню вносили пустой сосуд, ко рый подвешивался таким образом, чтобы он не касался стенок металлического ти Через некоторое время в подогретый сосуд приливали расплавленный электро и вставляли электроды. С целью насыщения электродов продуктами электролиза водили предварительный электролиз до тех пор, пока э.д.с. поляризации не приобре постоянную величину, что достигалось примерно в течение 30 мин. После этого сним $I - V$ кривые как при возрастающем, так и при понижающемся вольтаже. Паралл но определяли при помощи потенциометра отдельные электродные потенциалы по ношению к электроду сравнения, а также э. д. с. поляризации.

Результаты измерений и их обсуждение

Каждый расплавленный электролит был исследован с применени свежеприготовленного расплава. Результаты измерений приведе в табл. 1, в которой приняты такие обозначения: E — э. д. с. поляри ции, $E_к$ — потенциал катода, $E_а$ — потенциал анода.

Таблица

Хлорид	300°				400°				500°			
	V	E	$E_к$	$E_а$	V	E	$E_к$	$E_а$	V	E	$E_к$	$E_а$
$AlCl_3$	2,12	2,16	—1,85	+0,28	2,04	2,08	—1,80	+0,24	1,96	1,98	—1,78	+0,1
$TlCl$	1,97	2,00	—1,72	+0,30	1,90	1,91	—1,70	+0,19	1,78	1,80	—1,60	+0,1
$MnCl_2$	1,94	1,95	—1,64	+0,28	1,84	1,86	—1,70	+0,13	1,75	1,78	—1,66	+0,1
$ZnCl_2$	1,65	1,68	—1,35	+0,31	1,61	1,63	—1,34	+0,27	1,54	1,55	—1,32	+0,2
$CdCl_2$ **	1,63	1,64	—1,43	+0,20	1,49	1,49	—1,32	+0,17	1,36	1,38	—1,24	+0,1
	1,08	1,10	—0,94	+0,17	0,98	1,00	—0,86	+0,13	0,88	0,88	—0,78	+0,1
$SnCl_2$	1,62	1,63	—1,45	+0,18	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,70	0,71	—0,61	+0,10	0,69	0,71	—0,62	+0,10	0,67	0,69	—0,59	+0,0
$PbCl_2$	1,46	1,48	—1,06	+0,40	—	—	—	—	—	—	—	—
$CoCl_2$	1,26	1,26	—0,89	+0,37	1,19	1,20	—0,90	+0,31	1,14	1,14	—0,91	+0,2
$CuCl$	1,22	1,23	—0,88	+0,35	1,18	1,19	—0,86	+0,32	1,12	1,14	—0,83	+0,2
$AgCl$	1,21	1,20	—0,77	+0,44	1,08	1,10	—0,77	+0,32	1,02	1,04	—0,76	+0,2
$SbCl_3$	1,20	1,20	—0,90	+0,33	1,08	1,10	—0,82	+0,28	0,97	0,98	—0,73	+0,2
$BiCl_3$	1,09	1,07	—0,65	+0,42	0,96	1,00	—0,64	+0,30	0,92	0,92	—0,63	+0,2
$NiCl_2$	1,00	1,01	—0,65	+0,36	0,93	0,94	—0,70	+0,23	0,86	0,86	—0,72	+0,1

* Эти данные рассчитаны по температурному коэффициенту.
** Из насыщенного раствора.

Графики, характеризующие $I - V$ кривые катодной и анодной поляр зации, приведены на рис. 2, 3 и 4. Для того чтобы не загромождать стать мы приводим только наиболее характерные $I - V$ кривые. Для некотор систем нами отмечено наличие двух перегибов на $I - V$ кривых. К так системам относятся расплавленные электролиты, содержащие хлори кадмия и олова.

Исследование отдельных электродных потенциалов показывает (рис. и 4), что вторые потенциалы связаны с катодными процессами. В эт случаях приходится допустить, что на катоде происходит последовател ный разряд различных катионов. Очевидно, в расплавленных электрол тах наряду с простыми находятся довольно стойкие комплексные катион разряд которых и обусловливает появление вторых потенциалов. Кро комплексных катионов возможно также допустить наличие в электроли и катионов с различной валентностью. Например, наличие в расплавленн электролите одновалентных ионов кадмия весьма вероятно [12].

Кроме электролитов, содержащих хлориды кадмия и олова, втор потенциалы обнаружены и для хлористого висмута. Однако в последн случае результаты плохо воспроизводимы. Возможно, что это происход благодаря обильному образованию пирозоля при электролизе хлористо висмута.

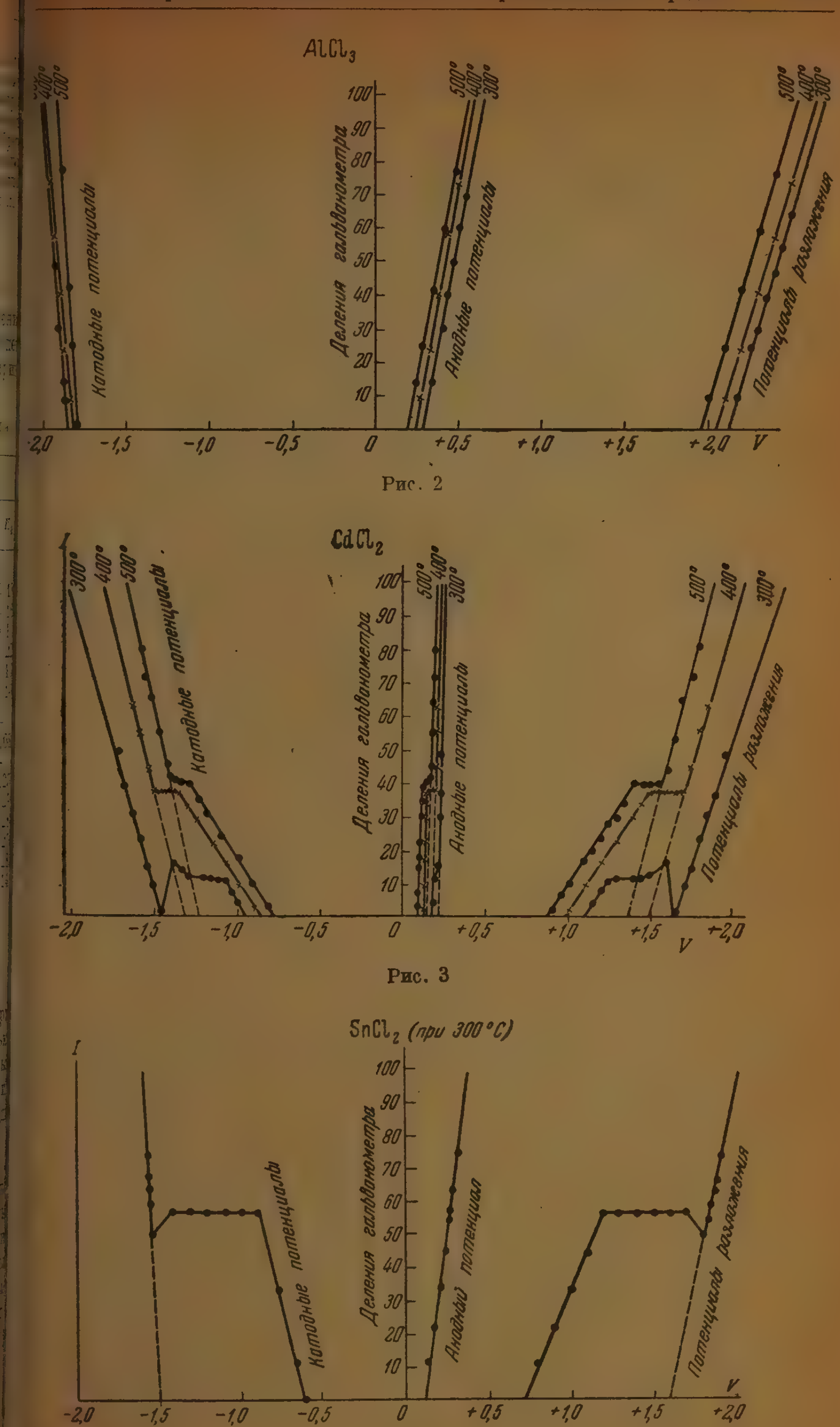


Рис. 2

Рис. 3

Рис.

Во всех исследованных нами системах потенциал анода сохраня примерно одинаковую величину, которая при 300° С в среднем достига значения порядка 0,35 V. Максимальное отклонение от этой средней личины анодного потенциала составляет 0,09 V. Таким образом активнос ионов хлора в исследованных нами системах не сильно изменяется п переходе от одного расплавленного электролита к другому. Этого и сл довало ожидать, учитывая сравнительно небольшое и одинаковое соде жание исследуемых хлоридов в электролите, который состоит из AlC и NaCl. Активность ионов хлора, очевидно, в основном определяется с держанием его в двойной системе $AlCl_3$— NaCl, исследованной нами в к честве растворителя.

Температурный коэффициент потенциала анода довольно велик. Поте циал хлора во всех исследованных нами электролитах с повышени температуры уменьшается (становится более отрицательным).

Электродные потенциалы металлов обнаруживают различную завис мость от температуры. Для большинства металлов с увеличением темп ратуры электродный потенциал становится более положительным. Одна в некоторых случаях, например, для кобальта и никеля электродные п тенциалы с повышением температуры становятся несколько более отр цательными. Это возможно связано со склонностью этих металлов (н келя и кобальта) к пассивации, которая уменьшается с повышением те пературы.

Поскольку в данном исследовании применялись меры для уменьшени деполяризации (разделение электродных пространств, игольчатые элек троды, длительный электролиз, предварительное хлорирование графи товых анодов), полученные нами величины электродных потенциало можно рассматривать как весьма близкие к равновесным.

На основании полученных нами величин электродных потенциало можно составить ряд напряжений металлов (в расплавленном хлористо алюминии — хлористом натрии как растворителе): Al, Tl, Mn, Zn, C Sn, Pb, Co, Cu, Ag, Sb, Bi, Ni.

Этот электрохимический ряд напряжений металлов, установленны на основании таких величин электродных потенциалов, можно считат более достоверным по сравнению с ранее полученными рядами в анало гичных растворителях.

Выводы

1. В настоящей работе исследованы потенциалы разложения, электро движущие силы поляризации, отдельные потенциалы катода и анода п отношению к платиновому электроду сравнения в температурном интер вале 300—500° С. Также получены I — V кривые, характеризующие ка тодный и анодный процессы.

2. Отмечено наличие двух потенциалов для хлорида кадмия и олова При исследовании отдельных электродных потенциалов найдено, что вто рые потенциалы для этих хлоридов связаны с катодными процессам

3. Потенциал анода сохраняет примерно одинаковую величину. Эт говорит о том, что активность ионов хлора в основном определяется содер жанием его в растворителе ($AlCl_3$ — NaCl). С повышением температур потенциал хлора становится более отрицательным, а электродные потен циалы металлов становятся более положительными, за исключением ко бальта и никеля, электродные потенциалы которых становятся боле отрицательными. Это возможно связано со склонностью этих металло к пассивации, которая уменьшается с повышением температуры.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
24.IX.1949

ЛИТЕРАТУРА

3. А. Плотников и Н. С. Фортунатов, Легк. метал., **7**, 24, 1932.
3. А. Плотников и П. Т. Калита, Журн. Русск. физ.-хим. о-ва, **62**, 195, 1930.
3. А. Плотников, Н. Н. Грапианский и Н. С. Фортунатов, Укр. хим. журн., **6**, 33, 1931.
3. А Плотников и Н. С. Фортунатов, Зап. Ін-ту хімії АН УРСР, ', 159, 1940.
А. И. Крягова, Журн. общ. химии, **9**, 2061, 1939.
А. И. Крягова, Журн. прикл. химии, **21**, 561, 1948.
3. А. Избеков и Н. Г. Човнык, Зап. Ін-ту хімії АН УРСР, **4**, 57, 1937.
. Intema a. E. Marschall, Journ. Phys. Chem., **46**, 344, 353, 1942.
Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец и Л. С. Беренблюм, Журн. физ. химии, **22**, 1108, 1948.
У. И. Шварцман, Журн. физ. химии, **14**, 253, 1940.
Ю. К. Делимарский и Е. М. Скобец, Журн. физ. химии, **20**, 1005, 1946
. В. Карпачев, Журн. физ. химии, **13**, 397, 1939.

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ФОТОХЛОРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

В. А. Шушунов, Г. М. Стронгин, Ю. И. Грызин и А. В. Куканов

Реакция бензола с хлором может протекать в двух направлениях. Хл способен замещать водород в бензольном кольце или присоединять превращая двойные связи в ординарные. Реакция замещения привод к образованию различных галоидзамещенных бензола, а реакция прис динения — к образованию галоидзамещенных циклогексана.

При фотохимической реакции хлорирования бензола легко присое няются шесть атомов хлора и при этом образуется гексахлорциклогекс До последнего времени не было опубликовано работ, посвященных исс дованию кинетики реакции фотохлорирования бензола при облучен реагирующей смеси мо хроматическим свет Наша работа посвяще этому вопросу.

Методика эксперимент

Исходные вещ ства. Для исследован реакции фотосинтеза гек хлорциклогексана мы польз вались тщательно очищенн от примесей бензолом и хлор заводского производства.

Использованная аппаратура и пор док проведения оп та. Для исследования кин тики фотохлорирования бенз ла применялась установк схема которой изображена рис. 1.

Рис. 1

Хлор из баллона через к лонку *1*, заполненную стекля ными кольцами и концентр рованной H_2SO_4, реометр *2* капилляр *7* поступал в колбо ку реакционного сосуда *8*, з полненную бензолом. Газ ме кими пузырьками поступал в бензол, растворялся в нем до насыщения, при этом и быток хлора выводился наружу через специальное отверстие в реакционном сосуд Колбочка реакционного сосуда припаяна к обратному шариковому холодильнику, котором конденсировались пары бензола.

Реакционный сосуд при помощи шлифа *6* соединялся с его крышкой *5*, которая имел впаянный капилляр *7*. С целью предотвращения проникновения постороннего свет холодильник и все части реакционного сосуда (за исключением колбочки) были обкле ены металлической фольгой.

Заполненная бензолом колбочка реакционного сосуда погружалась в жидкост термостата *9*. Последний помещался в ящик *10*, имеющий в рабочем состоянии тольк одно открытое отверстие, в которое вставлена кювета жидкостного светофильтра *1*

В качестве источника света мы использовали ртутную дугу и при помощи свет фильтра выделяли радиацию с длиной волны $\lambda = 4360$ Å.

Светофильтром нам служила стеклянная цилиндрическая кювета диаметром 5 с Она имела плоско-параллельные стенки, расположенные одна от другой на расстояни 1 см.

Кювета заполнялась раствором следующего состава: родамин β—7,5·10⁻³ г; окислый хинин — 2 г; нормальная H_2SO_4—6 мл; дистиллированная вода — 94 мл. Такой светофильтр пропускает 38% интенсивности ртутной линии 4360 Å и следы й 4060 и 3660 Å [1].

Скорость пропускания хлора измерялась при помощи реометра 2. Она во всех тах была равна 3 л/час. Для каждого опыта мы заливали в реакционный сосуд л бензола, которого было вполне достаточно для заполнения всего объема колбочки.

При проведении опыта соблюдалась следующая последовательность. Собрав устаку, как показано на рис. 1, и заполнив колбочку бензолом, 10 мин. в темноте прокали хлор через бензол. За это время бензол успевал принять температуру термоа.

После этого, не прекращая пропускания хлора через C_6H_6, мы включали ртутную и одновременно с этим замечали время, которое считали началом реакции. Через еделенный промежуток времени источник света выключался и прекращалось пропуние хлора через бензол. Этот момент мы считали концом реакции.

Затем при помощи каучуковой трубки 4 отделяли реакционный сосуд с крышкой ри помощи водоструйного насоса в течение 20 мин. продували воздух через бензольраствор хлора и гексахлорциклогексана. За это время хлор практически полью выдувался из раствора.

После этого из реакционного сосуда вынимали капилляр 7 и выливали бензольраствор в колбу. Промыв горячим бензолом реакционный сосуд и капилляр, мы вали этот раствор в ту же колбу. Откачав бензол под вакуумом при температуре -35° С, взвешивали остаток. Анализ показал, что этот остаток содержит около % гексахлорциклогексана и 5% маслообразных веществ.

Результаты и обсуждение эксперимента

При отсутствии освещения мы не наблюдали образования гексахлорклогексана. При исследовании кинетики реакции было обнаружено, фотохлорирование бензола протекает с оускорением. В течение некоторого време скорость реакции очень мала (период дукции), затем она растет сначала медно, а потом быстрее. Достигнув максима, она начинает уменьшаться в результе понижения концентрации исходных продтов реакции.

На рис. 2 приведены начальные отрезки нетических кривых, которые показывают токаталитический характер реакции. По абсцисс этого рисунка мы откладывали емя в минутах, а по оси ординат — весое проценты образовавшегося продукта по ошению к весу взятого бензола. Наличие риода индукции некоторые исследователи ъясняют присутствием небольших концентраций кислорода в реагирующей смеси [2, 3]. Ю. Н. Безобразов и А. В. Молчанов [4] с лью выяснения тормозящего действия кислорода на реакцию фотохлорирования бензола учили зависимость скорости реакции от держания воздуха в хлоре. Оказалось, что бавки 20 объемн. % воздуха к хлору рмозят скорость реакции в 1,5 раза, а % — в 2 раза.

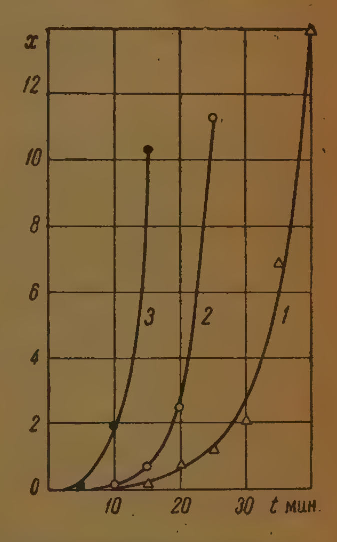


Рис. 2. Кинетика фотохлорирования бензола. Кривые 1, 2 и 3 сняты при 25, 35 и 45°С соответственно

В наших опытах концентрация кислорода бензольном растворе хлора должна быть ничтожно малой, так как ред каждым опытом мы в течение 10 мин. продували через бензол рую хлора. В результате такой операции парциальное давление слорода над бензолом становилось весьма малым, что должно сопровождаться сильным падением его концентрации в жидком бензоле. Это дно из того, что шестикратное увеличение времени продувания хлора приводило к заметному повышению скорости реакции. Если же мы

продували хлор через бензол меньше 5 мин., то скорость реакции пони-
лась хотя мало, но все же в заметной степени.

Таким образом можно считать установленным, что кислород действ угнетающим образом на реакцию фотохлорирования бензола, но не в кой сильной степени, как это предполагалось раньше [3].

Автокатализ реакции фотохлорирования бензола, по нашему мнен обусловлен не присутствием следов кислорода в растворе, а цепным хар тером процесса. Это подтверждает следующий опыт [3]. Если в ходе ре ции прекратить на длительное время освещение, то вторично реак начинается также с периодом индукции. Проникновение кислорода в ре ционный сосуд за это время исключено, так как кран был закрыт. Е перерыв в освещении мал, то он не сказывается на дальнейшем ходе ре ции. Это значит, что во время перерыва облучения гибнут активные ц тры реакции, а для развития разветвленных цепей требуется время

Цепной механизм исследованной нами реакции можно представ в виде следующей схемы:

$$Cl_2 + h\lambda = 2Cl \quad \text{зарождение активных цент}$$

$$\left.\begin{aligned} C_6H_6 + Cl &= C_6H_6Cl \\ C_6H_6Cl + Cl_2 &= C_6H_6Cl_2 + Cl \\ C_6H_6 + Cl &= C_6H_6Cl \\ &\text{и т. д.} \end{aligned}\right\} \text{развитие цепи;}$$

$$\left.\begin{aligned} C_6H_6Cl_2 + Cl_2 &= C_6H_6Cl_3 + Cl \\ C_6H_6Cl_4 + Cl_2 &= C_6H_6Cl_5 + Cl \end{aligned}\right\} \text{вырожденные разветвления;}$$

$$\left.\begin{aligned} Cl + Cl + M &= Cl_2 + M \\ C_6H_6Cl + Cl &= C_6H_6Cl_2 \end{aligned}\right\} \text{обрыв цепи.}$$

Образование первичных активных центров при фотохлорирован углеводородов происходит в результате фотодиссоциации хлора, как э следует из факта пропорциональности скорости химической реакц квадратному корню из интенсивности света [5].

Присоединение атома хлора к молекуле бензола связано с преодол нием энергетического барьера, обусловленного превращением двойн углеродной связи в ординарную. При этом получается новый активн центр C_6H_6Cl. Реакция этого активного центра с молекулой хлор приводит к образованию молекулы $C_6H_6Cl_2$ и нового атома хлора. Таки образом в развитии цепей принимают участие 2 активных центра — (и C_6H_5Cl.

Последующее присоединение хлора к молекуле $C_6H_6Cl_2$, повидимому происходит сравнительно быстро, так как до сих пор не удалось обнару жить промежуточных продуктов $C_6H_6Cl_2$ и $C_6H_6Cl_4$ [6].

Весьма вероятно, что при дальнейшем хлорировании молеку $C_6H_6Cl_2$ и $C_6H_6Cl_4$ могут иметь место вырожденные разветвления, ка это указано в приведенной выше схеме.

Если средняя продолжительность жизни θ молекул $C_6H_6Cl_2$ и C_6H_6C имеет величину порядка нескольких десятков секунд, то предложенны механизм позволяет объяснить наблюдавшиеся нами периоды индукци длительностью от 5 до 15 мин. Обрыв цепей происходит на стенках сосуд при тройном соударении атомов, а также при реакции атомов хлора с м лекулами промежуточных соединений.

По Н. Н. Семенову [2], количество продукта реакции с вырожденным разветвлениями возрастает со временем по закону:

$$x = Ne^{\frac{\nu\delta - 1}{\theta}} = Ne^{\varphi t}. \quad ($$

По данным наших опытов на рис. 3 построены прямые в координатах ; и t. Как видно из рисунка, экспериментальные точки расположены ізко от прямой. Это говорит о том, что в нашем случае применимо уравіие (1). Из рис. 3 видно также, что значение φ растет с температурой. ı зависимость подтверждает предложенную нами схему разветвления ;ей.

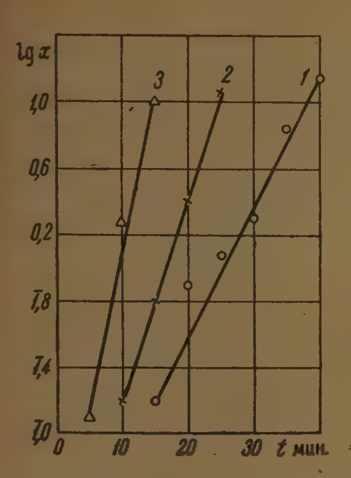


Рис. 3. Зависимость выхода реакции от времени. Прямые *1*, *2* и *3* соответствуют температурам 25, 35 и 45°С

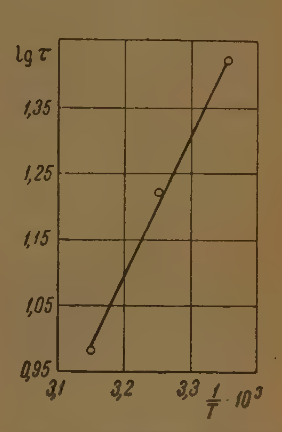


Рис. 4. Зависимость периода индукции от температуры

Приняв условно за период индукции τ — время, в течение которого агирует 1% бензола, мы построили график зависимости τ от T, считая, о для данного случая справедливо уравнение, предложенное М. Б. Нейіном и Л. Н. Егоровым [7]:

$$\tau = ze^{\frac{\gamma}{RT}}. \qquad (2)$$

На рис. 4 по экспериментальным точкам проведена прямая в коорди-тах $\lg \tau$ и $\frac{1}{T}$, из наклона которой мы вычислили величину γ. Она іазалась равной 10 000 кал/моль.

Предложенный здесь механизм реакции позволил объяснить все іблюденные нами экспериментальные факты.

Выводы

1. Разработана методика исследования фотохимической реакции хлоірования бензола.

2. Установлено, что при освещении раствора хлора в бензоле светом длиной волны $\lambda = 4360$ Å реакция протекает автокаталитически.

3. Из температурного коэффициента периода индукции реакции выісленa величина γ, равная 10 000 кал/моль.

4. Предложен цепной механизм реакции.

Государственный университет
Институт химии
Горький

Поступила
15.X.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник физ. хим. и технол. величин; Техн. энциклопед., т. 9, стр. 258, ОГИ, 1932.
2. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимтехиздат, 1934.
3. R. Luter u. E. Goldberg, Zs. phys. Chem., 56, 44, 1906.
4. Ю. Н. Безобразов и А. В. Молчанов, Журн. хим. пром., 10, 1946.
5. K. Müller u. H. Schumacher, Zs. phys. Chem., 35, 285, 455, 193 37, 365, 1937.
6. К. Эллис, Химия углеводородов нефти и их производных ОНТИ, т. 2, стр. 82 1938.
7. М. Б. Нейман и Л. Н. Егоров, Журн. физ. химии, 3, 61, 1932.

ЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ В РЯДУ НИТРОБЕНЗОЛ — АНИЛИН

Л. И. Антропов и Н. Т. Ваграмян

Электровосстановление нитробензола и ряда других ароматических гропроизводных неоднократно служило предметом исследования, и енно при их изучении были найдены основные количественные законорности в области электровосстановления органических соединений [1].

Было установлено [2], что электрохимическое восстановление нитробензола в кных и щелочных растворах протекает по схеме *:

$$C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NO \rightarrow C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_5NH_2.$$

Наблюдения различных авторов показали, что на металлах с высоким перенапрянием (цинк, кадмий и некоторые другие) нитробензол количественно восстанавлится до анилина. На катодах из платины, никеля и железа с низким перенапряжем водорода получается небольшое количество анилина, а основная масса конечных цеств представляет собой фенилгидроксиламин и продукты его изомеризации и прещения в результате химического взаимодействия с нитро- и нитрозобензолом. ким образом на катодах из платины, никеля и железа электровосстановление фенилроксиламина протекает медленнее, чем побочные химические реакции, и процесс становления практически заканчивается с его получением.

При восстановлении нитробензола на платине опытные данные, полученные Гаом и Руссом [3], укладываются в уравнение:

$$E = x\frac{RT}{2F}\quad\frac{I}{kc_R} - \text{const},$$

E — потенциал электрода, I — сила тока, c_R — концентрация деполяризатора x — некоторый фактор, больший единицы. При заданном потенциале отношение I/c_R стоянно, т. е. сила тока (скорость электровосстановления) прямо пропорциональна нцентрации нитробензола.

В настоящей работе сообщаются результаты, полученные при исследонии электровосстановления в ряду нитробензол — анилин на платиивом электроде, в кислой среде и в атмосфере водорода.

Условия проведения опытов

Как показывает рис. 1, прибор для измерения катодного потенциала. рименявшийся в настоящей работе, состоит из двух электролизеров: , служащего для очистки раствора серной кислоты, и B, в котором проводится снятие поляризационных кривых. В катодное пространство B ектролизера, заполненное водородом и содержащее необходимое колиество спирта или спиртового раствора, соответствующего органического единения, давлением выделяющегося при электролизе водорода передится нужный объем серной кислоты, очищенной в электролизере A. чистка серной кислоты производится в большем отделении a' электроизера A путем шестичасового пропускания тока силой в 0,5 А, причем ервые 3 часа платиновая сетка служит анодом, а следующие 3 часа —

* Наиболее обоснованные представления о механизме реакций при электрохиическом восстановлении нитробензола получены в работах В. О. Лукашевича. См., пример, Журн. общ. химии, 17, 808, 1947. *Редакция*

катодом. После поступления серной кислоты в электролизер *B* водор[од] барботирует через католит еще в течение 2 час. Отвод *a''* использовал[ся] для определения pH и концентрации кислоты, *b''*— ведет к электро[ду] сравнения.

Перед каждым измерением платиновый катод обрабатывается в о[т]дельном электролизере, наполненном 2 *N* серной кислотой, снача[ла] катодно в течение получаса, а затем столько же анодно. При такой мет[о]дике в 2 *N* серной кислоте и в спиртово-сернокислотном растворе, нас[ы]щенных электролитическим водородом, получались близкие к теорет[и]ческим значения равновесного потенциала.

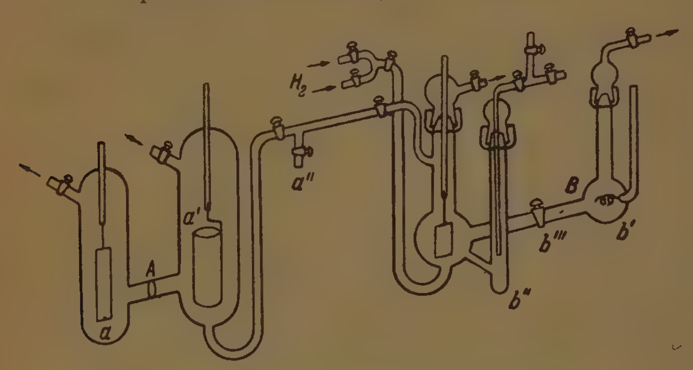


Рис. 1. Прибор для измерения катодного потенциала

Измерения потенциала проводятся против сульфатного электрода $Hg|Hg_2SO_4|2$ *N* H_2SO_4. Во избежание попадания ионов ртути в электро[]лизер между ним и электродом сравнения устанавливаются промежуто[ч]ные сосуды, соединенные сифонами с двумя запирающими кранами[.] Разделение катодного и анодного пространства электролизера также осу[]ществляется при помощи крана. Все шлифы и краны смачиваются соответ[]ствующими растворами. Прибор помещается в воздушный термостат [и] измерения производятся при 25 ± 0,1° C.

Измерения потенциала проводились прямым компенсационным методом потенцио[]метром типа Рапса, с зеркальным гальванометром в качестве нуль-инструмента.

До пропускания тока, как правило, измерялся равновесный потенциал в 2*N* H_2SO_4 при соблюдении указанных условий была получена величин[а] 0,654 ± 0,005 V по литературным данным э. д. с. ячейки $Pt(H_2)$ |2 *N* H_2SO_4|Hg_2SO_4 H[g] составляет 0,680 V. Такая сходимость должна быть признана вполне удовлетвори[]тельной.

Введение в раствор нитробензола, нитрозобензола или фенилгидроксиламин[а] вызывало смещение потенциала при отсутствии тока в электроположительную сторону[;] наибольшее изменение потенциала было констатировано в случае добавки нитрозо[]бензола. Сдвиг потенциала в общем увеличивается при возрастании концентрации[,] однако это смещение по своей величине не было достаточно воспроизводимо.

Кривые потенциал — сила тока снимались в направлении возрастания силы тока[,] причем каждый замер потенциала производился обычно через 2 мин. после включени[я] тока. Изменение концентрации добавки органического соединения вследствие про[]хождения тока может сказываться только на последних точках кривой, отвечающе[й] минимальной концентрации деполяризатора.

Результаты экспериментов

Электровосстановление нитробензола

Нитробензол, так же как и другие органические соединения, вводился в виде спиртового раствора. Были исследованы концентрации в пределах от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$.

На рис. 2 представлены результаты поляризационных измерений в ко[]

[ко]ординатах потенциал-логарифм плотности тока для всех исследован[ны]х нами концентраций и для основного раствора (верхняя прямая).

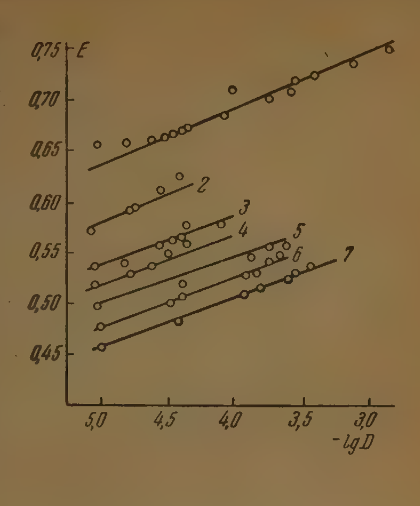


Рис. 2. Зависимость потенциала от логарифма плотности тока при восстановлении нитробензола в спиртово-сернокислотном растворе на платиновом катоде. Температура 25 ± 0,1° С; *1* — основной раствор; *2* — основной раствор с добавкой $4.4 \cdot 10^{-4}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$ нитробензола; *3* — то же с $1,4 \cdot 10^{-3}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$; *4* — то же с $4,4 \cdot 10^{-3}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$; *5* — то же с $1,4 \cdot 10^{-2}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$; *6* — то же с $2,26 \cdot 10^{-2}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$; *7* — то же с $1,4 \cdot 10^{-1}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$

Как следует из рис. 2, опытные точки, полученные для основного рас[тв]ора, укладываются на прямую

$$E = a + b \lg D \tag{1}$$

[с] наклоном $b = 0{,}06$.

Необходимо отметить, что при недостаточном насыщении системы [во]дородом и при отсутствии предварительной электрохимической обра[бо]тки платинового катода получались наклоны от 0,1 до 0,15 V.

Введение нитробензола в области малых токов снижает катодный по[те]нциал, однако опытные точки снова укладываются в полулогарифмические прямые с тем же примерно наклоном. При высоких токах, как и [сл]едовало ожидать, наблюдается отклонение (тем раньше, чем меньше [ко]нцентрация) от прямолинейной зависимости, и значения потенциала [ка]тода в растворах, содержащих нитробензол, приближаются к значениям [по]тенциала, полученным в основном растворе.

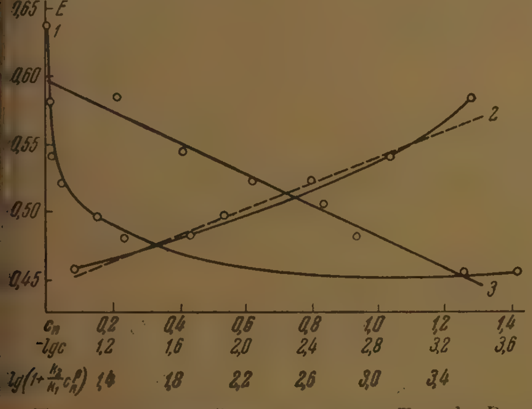


Рис. 3. Зависимость потенциала платинового катода от концентрации нитробензола

$D = 1 \cdot 10^{-5}$ А / см²,

$\frac{k_2}{k_1}$ $1 \cdot 10^4$, $\beta = 0{,}86$.

1 — E — c_R;

2 — E — $\lg c_R$;

3 — E — $\lg\left(1 + \frac{k_2}{k_1} c_R^{\beta}\right)$

Для прямолинейных участков E — $\lg D$ кривых была вычерчена за[в]исимость потенциала, при заданной силе тока, от концентрации деполя-

ризатора (рис. 3). Если откладывать потенциал E, как функцию логариф концентрации деполяризатора $\lg c_R$, то получается зависимость, близка к прямолинейной, однако наклон этой прямой несколько меньше, че наклон прямых $E - \lg D$. Это указывает на то, что концентрация депол ризатора входит в кинетические уравнения не в первой степени, а в дро ной, равной 0,87. На этом основании было рассчитано значение $\frac{k_2}{k_1}$ в урав нении (2)*

$$E = a' + \frac{RT}{2\alpha F} \ln \frac{D}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_R^{\beta}}$$

и построена зависимость $E - \lg(1 + \frac{k_2}{k_1} c_R^{\beta})$.

Как следует из рис. 3, в этих координатах все опытные точки распола гаются на прямой с наклоном, равным наклону прямых $E - \lg D$. Про должение прямой до нулевой концентрации дает величину катодного по тенциала для основного раствора, которая в пределах нескольких милли вольт совпадает со значением, найденным опытным путем.

Электровосстановление нитрозобензола

Так же как и в случае добавок нитробензола, введение нитрозобензола не нарушая при малых токах прямолинейной зависимости между потен циалом и логарифмом плотности тока, в сильной степени смещает потен циал катода в электроположительную сторону (рис. 4). При концентраци

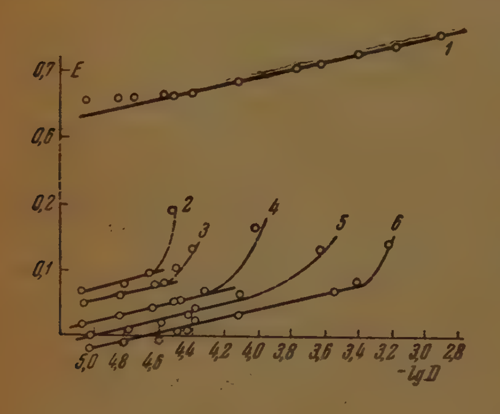


Рис. 4. Зависимость потенциала от логарифма плотности тока при восстановлении нитрозобензола в спиртово-сернокислотном растворе на платиновом катоде. Температура 25±0,1°C; *1* — основной раствор; *2* — основной раствор с добавкой $2{,}7 \cdot 10^{-5}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$ нитрозобензола; *3* — основной раствор $8{,}0 \cdot 10^{-5}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$; — то же с $2{,}4 \cdot 10^{-4}$ $\frac{\text{·моль}}{\text{л}}$; *5* — то же с $3{,}4 \cdot 10^{-4}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$; *6* — то же с $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$

$1{,}2 \cdot 10^{-3}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$ это смещение составляет около 0,7 V. Вычерчивание по тенциала против логарифма плотности тока дает прямую с наклоном практически не зависящим от концентрации деполяризатора.

Как показывает рис. 5, и в случае электровосстановления нитрозобен зола скорость реакции оказывается пропорциональной не c_R, а c_R^{β}, приче $\beta = 0{,}9$ (наклон прямой $E - \lg D$ меньше 0,06).

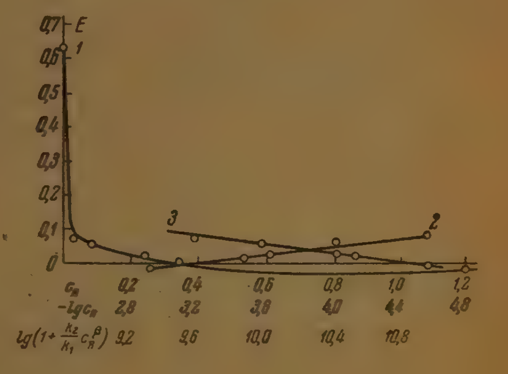
Значения $\frac{k_1}{k_2}$ уравнения (2), приведенные наряду с другими данным в табл. 1, показывают, что величина $\frac{k_2}{k_1}$ действительно остается постоянно во всем интервале концентраций.

---

* Вывод уравнения (2) приведен в предшествующей статье [4].

Таблица 1

центрация H_5NO_2 в мл . .	$4,6\cdot10^{-4}$	$1,4\cdot10^{-3}$	$4,4\cdot10^{-3}$	$1,4\cdot10^{-2}$	$2,26\cdot10^{-2}$	$1,4\cdot10^{-1}$
ения $\frac{k_2}{k_1}$ уравне-ия (2)	$5,8\cdot10^{3}$	$1,2\cdot10^{4}$	$1,1\cdot10^{4}$	$9,1\cdot10^{3}$	$1,24\cdot10^{4}$	$7,6\cdot10^{3}$
центрация H_5NO в мл . . .	$2,7\cdot10^{-5}$	$8,0\cdot10^{-5}$	$2,4\cdot10^{-4}$	$3,4\cdot10^{-4}$	$1,2\cdot10^{-3}$	
чения $\frac{k_1}{k_2}$ уравне-ия (2)	$3,24\cdot10^{13}$	$2,54\cdot10^{13}$	$3,09\cdot10^{13}$	$3,08\cdot10^{13}$	$3,30\cdot10^{13}$	
центрация H_5NHOH в мл . .	$1,4\cdot10^{-3}$	$4,54\cdot10^{-3}$	$1,4\cdot10^{-2}$	$5,5\cdot10^{-2}$		
чения $\frac{k_1}{k_2}$ уравне-ия (5)	$7,17\cdot10^{4}$	$4,3\cdot10^{5}$	$2,2\cdot10^{5}$	$2,0\cdot10^{5}$		



ис. 5. Зависимость по-енциала платинового атода от концентрации нитрозобензола $D = 1\cdot10^{-5}$ А / см², $\frac{k_2}{k_1} = 3\cdot10^{13}$, $\beta = 0,9$

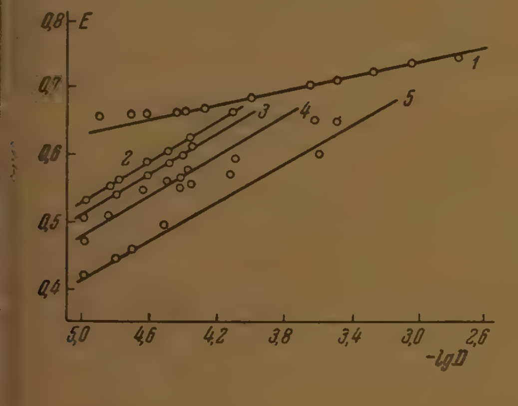


Рис. 6. Зависимость потенциала от логарифма плотности тока при восстановлении фенилгидроксиламина в спиртово-сернокислотном растворе на платиновом катоде. Температура 25 + 0,1 С; *1* — основной раствор; *2* — основной раствор с добавкой $1,4\cdot10^{-3}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$ фенилгидроксиламина; *3* — то же с $4,54\cdot10^{-3}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$; *4* — то же с $1,4\cdot10^{-2}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$; *5* — то же с $5,5\cdot10^{-2}$ $\frac{\text{г·моль}}{\text{л}}$

Данные измерений удовлетворяют уравнению (2): они попадают на ну прямую, экстраполяция которой до нулевой концентрации дает ытное значение потенциала катода в основном растворе; наклон этой ямой совпадает с наклоном полулогарифмической зависимости между тенциалом и плотностью тока, описывающей данные поляризационных мерений, полученные для основного раствора.

Электровосстановление фенилгидроксиламина

Фенилгидроксиламин, введенный в основной раствор, оказывает деполяризующее действие и подвергается электровосстановлению на катоде из гладкой платины. Однако в отличие от нитрозо- и нитробензола присутствие фенилгидроксиламина увеличивает наклон полулогарифмических прямых. Для исследованных нами растворов, где концентрация фенилгидроксиламина изменялась в пределах от $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ до $5{,}5 \cdot 10^{-2}$ $\frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$, наклон прямых $E - \lg D$ оказался равным 0,13, т. е. в, 1, 2 раза большим чем для основного раствора (рис. 6).

При нанесении потенциала катода, как функции логарифма концентрации фенилгидроксиламина или как функция $\lg\left(1 + \frac{k_2}{k_1} c_R^{\beta}\right)$ с различными значениями $\frac{k_1}{k_2}$ и β, не получается прямолинейной зависимости (рис.7).

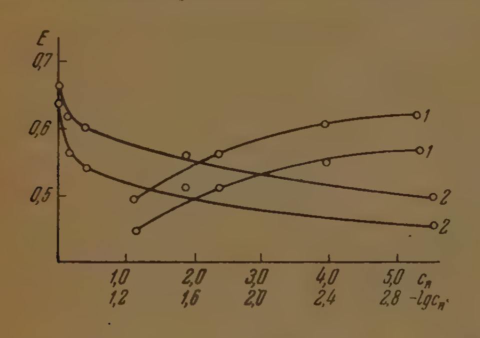


Рис. 7. Зависимость потенциала платинового катода от концентрации фенилгидроксиламина при двух плотностях тока

Очевидно, что для описания электровосстановления фенилгидроксиламина нельзя использовать уравнение (2).

С целью выяснения влияния анилина, образующегося в качестве одного из конечных продуктов электровосстановления, были сняты кривые катодный потенциал — сила тока при различных концентрациях анилина. Выяснилось, что введение анилина почти не сказывается на потенциале платинового катода.

Обсуждение полученных результатов

На основании проведенных измерений можно сделать следующие заключения, часть из которых является подтверждением выводов более ранних исследований. Нитробензол, нитрозобензол и фенилгидроксиламин оказывают деполяризующее действие на потенциал платинового (водородного) электрода как при отсутствии тока, так и при его катодной поляризации. Деполяризующее действие возрастает в ряду: фенилгидроксиламин, нитробензол, нитрозобензол.

Сила тока при заданном потенциале, по крайней мере, в случае двух из трех исследованных добавок, оказывается пропорциональной концентрации органического соединения в дробной степени β; для нитрозобензола $\beta = 0{,}87$, для нитрозобензола $\beta = 0{,}9$, что согласуется с гетерогенно-каталитическим характером изученных реакций.

Деполяризующее действие нитро- и нитрозобензола не зависит от плотности тока (потенциала катода) до значений плотностей тока, близких к предельным, где деполяризующее действие становится меньшим вследствие уменьшения доли тока, идущей на восстановление. При электровосстановлении фенилгидроксиламина наблюдается повышение наклона

ых $E - \lg D$, по сравнению с основным раствором; иными словами, лгидроксиламин оказывается более эффективным деполяризатором ласти малых токов, малых катодных потенциалов.

меньшение влияния фенилгидроксиламина с ростом потенциала не ет быть связано с замедленностью диффузии, так как оно проявляется и плотностях тока, весьма удаленных от предельного тока. Помимо , все точки, вплоть до тех, для которых заметно сказывается концен-ионная поляризация, укладываются на одну прямую без каких- изломов или перегибов.

Это явление, повидимому, может быть истолковано при учете влия- потенциала на процесс электровосстановления, причем объяснение ет быть дано как при допущении замедленности рекомбинации и ировании адсорбированными водородными атомами, так и при до- ении замедленности разряда и гидрировании активированными в ном слое ионами водорода.

В первом случае необходимо сделать предположение об изменении ерхностной концентрации фенилгидроксиламина при изменении по-циала, т. е. учесть влияние потенциала катода на адсорбцию на границе дела электрод/раствор.

Для простоты предположим, что $f(E)$ в уравнении (9) предыдущего бщения имеет вид

$$f(E) = -\gamma \frac{FE}{RT}, \tag{3}$$

да из уравнений для токов, идущих на рекомбинацию i_1 и восстанов-ие i_2:

$$i_1 = k_1 c_{\mathrm{H}}^{2\alpha}; \quad i_2 = k_2 c_{\mathrm{H}}^{2\alpha} c'_{\mathrm{R}} e^{-\gamma \frac{FE}{RT}}, \tag{4}$$

ормулы Нернста для водородного электрода получаем следующее вы-кение, связывающее потенциал катода, силу тока и концентрацию оляризатора:

$$E = \mathrm{const} + \frac{RT}{2\alpha F} \ln i - \frac{RT}{2\alpha F} \ln\left(1 + \frac{k_2}{k_1} c_R e^{-\gamma \frac{FE}{RT}}\right). \tag{5}$$

Допуская, что почти весь ток идет на восстановление, приходим к урав-нию (6)

$$E = a' + \frac{RT}{(2\alpha - \gamma) F} \ln i - \frac{RT}{(2\alpha - \gamma)} \ln \frac{k_2}{k_1} c_R. \tag{6}$$

Если $\gamma \neq 0$, то наклон полулогарифмических прямых должен быть ньше в присутствии восстанавливаемого органического соединения — сь фенилгидроксиламина, чем в основном растворе.

При $\gamma = 0$ наклон в обоих случаях совпадает, как это имело место при сстановлении нитро- и нитрозобензола.

Если полагать, что восстановление идет за счет ионного водорода, то зисимость, подобная (5), получается в предположении различного ияния потенциала на процесс разряда ионов водорода и на процесс дрирования.

Исходя из уравнений для частных токов:

$$i = k_1 c_{\mathrm{H}^+} e^{\alpha_1 \frac{FE}{RT}}; \quad i_2 = k_2 c_{\mathrm{H}^+}^2 c_R e^{\alpha_2 \frac{FE}{RT}}, \tag{7}$$

лучаем

$$E = a + \frac{RT}{\alpha_1 F} \ln i - \frac{RT}{\alpha_1 F} \ln\left(1 + \frac{k_2}{k_1} c_{\mathrm{H}^+} c_R e^{(\alpha_2 + \alpha_1)\frac{FE}{RT}}\right), \tag{8}$$

опуская, что почти весь ток идет на электровосстановление, приходи[м]
к уравнению:

$$E = a + \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln i - \frac{RT}{\alpha_2 F} \ln\left(\frac{k_2}{k_1} c_{H^+} c_R\right),$$

из которого следует, что при $\alpha_2 \neq \alpha_1$ наклон полулогарифмической пр[я]мой в присутствии восстанавливаемого органического соединения буд[ет] иным, чем в растворе, не содержащем добавки.

Различие в поведении указанных трех соединений, с этой точки зр[е]ния, состоит в том, что для нитро- и нитрозобензола изменение катодно[го] потенциала примерно одинаково влияет как на разряд, так и на реакци[ю] восстановления. В случае фенилгидроксиламина этого, повидимому, не[т].

Для проверки указанных предположений нами был произведен сл[е]дующий приближенный расчет.

Из уравнения (6) был найден коэффициент γ и затем по уравнению (5) определено отношение $\frac{k_2}{k_1}$. Расчет может быть произведен также по урав[не]ниям (8) и (9), причем вместо $\frac{k_2}{k_1}$ будет получено произведение $\frac{k_2}{k_1} c_{H^+}$. Значения $\frac{k_2}{k_1}$ приведены в табл. 1, из которой следует, что эта величин[а] изменяется не очень заметно при значительном изменении концентраци[и]; она может быть сделана более постоянной, если ввести концентрацию деполяризатора не в первой степени, а в дробной, мы считали здесь эт[о] усложнение излишним. Из среднего значения $\frac{k_2}{k_1}$, принятого равным $10^{5,5}$, при $\gamma = 0,54$, были подсчитаны значения $\ln\left(1 + \frac{k_2}{k_1} c_R e^{-\gamma \frac{FE}{RT}}\right)$, обозна[-]чаемого сокращенно через $\ln z$. При нанесении потенциала проти[в] $\ln z$ (рис. 8) все опытные точки укладываются на прямую с наклоном 0,053; продолжение прямой до нулевой концентрации отсекает на оси ординат

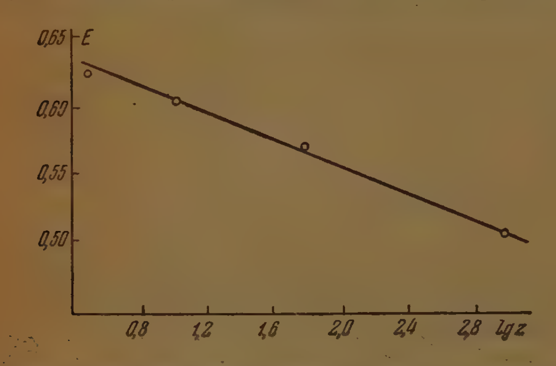


Рис. 8. Проверка применимости уравнения (5) к электровосстановлению фенилгидроксиламина; $\frac{k_2}{k_1} = 1 \cdot 10^{5,5}$

отрезок, равный 0,661 V вместо 0,668 V, найденных экспериментально дл[я] основного раствора, не содержащего фенилгидроксиламина *. Учитыва[я] приближенность расчета, такую сходимость можно считать хорошей и предположение о влиянии потенциала на скорость реакции восстанов[-]ления — обоснованным. Насколько нам известно, это явление в таком вид[е] наблюдается впервые: здесь, в отличие от наблюдавшегося Кольтгофо[м] и Барнумом [5] (вытеснения тимола цистином, происходит замещени[е] молекул восстанавливаемого органического соединения молекулами рас[-]творителя. В дальнейшем предполагается исследовать это явление боле[е]

* При расчетах было принято, что в спиртово-сернокислотном растворе потенциа[л] нулевого заряда гладкой платины лежит при +0,284 V по водородной шкале.

)обно, пользуясь измерением емкости двойного слоя как меры адсорб- и соответствующими электрокапиллярными кривыми.

Из изложенного экспериментального материала следует, что в качестве ы деполяризующего действия восстанавливаемого органического соеди- ия целесообразно использовать величину $\frac{k_2}{k_1}$, которая дает отношение стант скоростей реакции электровосстановления и наиболее медленной ции реакции катодного выделения водорода. В тех случаях, когда оляризующее действие зависит от потенциала, его мерой является изведение $\frac{k_2}{k_1} e^{-f(E)}$.

В качестве примера приводим значения «меры деполяризующего дей- ия», полученные для исследованных нами соединений при двух различ- потенциалах, выраженных в водородной шкале.

Потенциал	Соединение		
	Нитробензол	Нитрозобензол	Фенилгидроксиламин
0,241	$1 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{4,46}$
0,029	$1 \cdot 10^4$	$3{,}10^{13}$	$1 \cdot 10^{3,14}$

При небольших отклонениях от потенциала нулевого заряда (потен- ил нулевого заряда, как указывалось, равен 0,284 V по водородной але) фенилгидроксиламин является лучшим деполяризатором, чем робензол, однако при больших отклонениях, вследствие отрицатель- о влияния поля на реакцию гидрирования фенилгидроксиламина, ледний оказывается менее эффективным деполяризатором, чем нитро- зол.

Электровосстановление нитробензола на платине исследовалось обычно плотностях тока, соответствующих заметным отклонением от потен- ала нулевого заряда, где реакция восстановления фенилгидроксиламина ти не имеет места и последний после его электролитического образо- ния вступает в химическое взаимодействие с нитро- и нитрозобензолом.), повидимому, дает объяснение экспериментально установленному фак- прекращения электровосстановления нитробензола на платине с обра- ванием фенилгидроксиламина.

Выводы

1. Исследовано электровосстановление нитробензола, нитрозобензола фенилгидроксиламина в спиртово-сернокислотных растворах на плати- вом катоде.

2. Показано, что опытные данные, относящиеся к электровосстановле- ю нитро- и нитрозобензола, могут быть описаны при помощи уравнений, веденных одним из авторов ранее и не учитывающих влияния поля реакцию гидрирования.

3. Деполяризующее действие фенилгидроксиламина в значительной епени зависит от потенциала электрода и падает с отклонением от по- нциала нулевого заряда гладкой платины. Электровосстановление фе- илгидроксиламина может быть истолковано при учете влияния потен- ала как при допущении замедленности разряда, так и в предположении медленности молизации. Выбор между этими двумя механизмами может ть сделан на основе исследования зависимости кинетики восстановления концентрации водородных ионов.

4. В качестве меры деполяризующего действия используется отношение нстант скоростей реакции восстановления и реакции выделения водо-

рода. Сравнение значений этих величин для нитробензола, нитрозозола и фенилгидроксиламина показывает, что в области потенциаблизких к потенциалу нулевого заряда гладкой платины (малых плостей тока), указанные соединения по величине их деполяризующего дствия располагаются в следующем порядке: нитрозобензол, фенилгидксиламин, нитробензол.

В области, далекой от потенциала нулевого заряда, этот порядок меняется следующим образом: нитрозобензол, нитробензол, фенилгидксиламин, причем восстановления фенилгидроксиламина практичене наблюдается.

Академия наук Армянской ССР
Химический институт
Ереван

Поступила
3.XI.1949

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Брокман, Электрохимия органических соединений, Изд-во 1937.
2. F. Haber, Zschr. Elektrochem., **4**, 197, 500, 1898.
F. Haber, C. Schmidt, Zschr. phys. Chem., **32**, 271, 1900.
3. F. Haber, R. Russ, Zschr. phys. Chem., **47**, 257, 1904.
4. Л. И. Антропов, Журн. физ. хим. **24**, 1428, 1950.
5. J. Kolthoff, C. Barnum, Journ. Amer. Chem. Soc., **63**, 520, 1941.

О ВЛИЯНИИ pH НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Н. Т. Ваграмян и Л. И. Антропов

роцесс электрогидрирования органических веществ является вторич- реакцией, совершающейся за счет катодно выделяющегося водорода, зводящего гидрирование в той или другой форме. Исследование симости потенциала при процессе электрогидрирования от pH раствора ставляет поэтому интерес с точки зрения выяснения формы, в которой род участвует в процессе электрогидрирования.

отя существование влияния характера среды на выход, а иногда и рироду продуктов электровосстановления не подлежит сомнению [1], о настоящего времени не проводилось количественного изучения pH при реакциях электровосстановления и величина pH не сопо- лялась с величинами катодных потенциалов *.

настоящем сообщении излагаются результаты измерений перена- кения на ртутном и платиновом катодах при электровосстановлении обензола в растворах с различной концентрацией водородных ионов.

Аппаратура и методика исследования

Значения pH раствора измерялись до и после проведения каждого опыта. Пред- тельные параллельные измерения с хингидронным и стеклянным электродами зали, что pH во всех исследованных растворах может быть определен при помощи идронного электрода и все приводимые далее цифры получены с этим электродом. В выбранной, довольно узкой области плотностей тока (10^{-5}—10^{-3} А/см^2) pH вора в ходе снятия поляризационной кривой менялось не более чем на 10%, условии, что на замер каждой точки расходовалось не более 2 мин.

Этиловый спирт освобождался от альдегидов и сивушных масел, нитробензол ергался перегонке и кристаллизации, серная кислота очищалась электролити- и между платиновыми электродами, все растворы готовились на бидестиллиро- ой воде. Ртуть после обычной химической обработки перегонялась в вакууме.

При работе с ртутью конструкция электролизера была несколько изменена предыдущее сообщение): в катодное пространство электролизера вводилась чка с ртутью, служившая катодом (рис. 1), и производилась дополнительная дная очистка в самом электролизере. Капля ртути после катодной очистки вы- ывалась из чашечки и выводилась из электролизера. Во всех растворах находился ток нейтрального электролита — сернокислого натрия.

Результаты измерений

Опыты с ртутным катодом

Для ртутного электрода в растворах, насыщенных водородом, не удает- получить воспроизводимых значений потенциала при отсутствии тока. чения равновесного потенциала определялись поэтому расчетным путем измеренным значениям pH.

На рис. 2 приведена зависимость между потенциалом ртутного катода отив ртутного сульфатного электрода с потенциалом 0,650±0,05 V водородной шкале) и логарифмом плотности тока при различных зна- иях pH в спиртово-сернокислотных растворах (50% по объему этило- о спирта).

* См., однако, данные Тахи [2] по влиянию pH на потенциал полуволны при становлении фурфурола.

Опытные точки, за исключением тех, которые относятся к малым то где, вероятно, имеет место деполяризация, укладываются на пря с наклоном ≈ 0,13, что немного выше наклона, полученного при ве точных измерениях З. А. Иофа [3], С. Д. виной [4] и других. Выпадение верхних т для раствора с pH = 3,6 может быть отнес повидимому, за счет увеличения шелочн вблизи катода при токах порядка ми ампера.

Зависимость между потенциалом и при заданной силе тока — линейна, на прямых составляет 0,115, т. е. перена жение растет на 0,056 V при увеличени на единицу; 0,059 V падает на измене

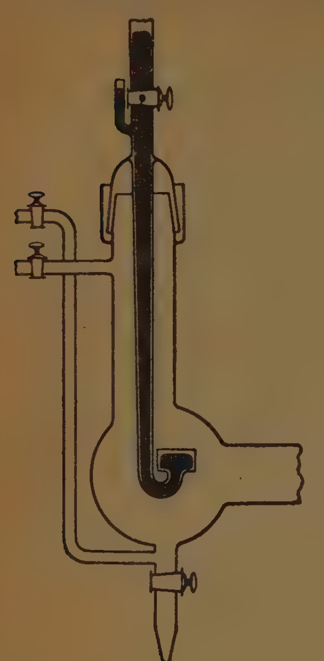


Рис. 1. Эскиз катодной части электролизера при работе с ртутным электродом

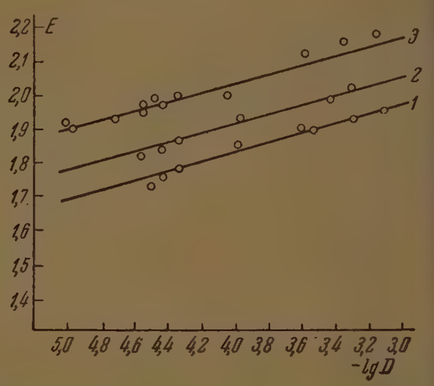


Рис. 2. Зависимость между потенциалом ртутного катода и логарифмом плотности тока в спиртово-сернокислотных растворах с различным pH: *1* — pH = 1,7; *2* — pH = 2,5 и *3* — pH = 3,6

с pH равновесного потенциала. Этот результат весьма хорошо совпад с данными других авторов и отвечает теории замедленного разря предсказывающей увеличение перенапряжения на 0,059 V (при 25° при уменьшении концентрации водородных ионов в десять раз.

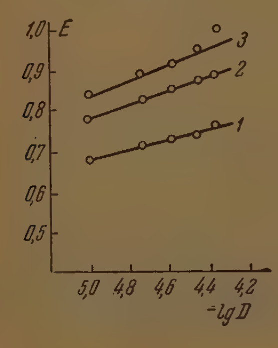
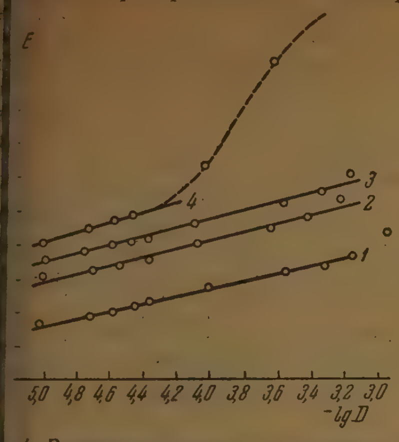


Рис. 3. Зависимость между потенциалом ртутного катода и логарифмом плотности тока в спиртово-сернокислотном растворе, содержащая $5 \cdot 10^{-4}$ $\frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$ нитробензола при трех различных pH: *1* — pH = 0,3; *2* — pH = 2,0 и *3* — pH = 2,37

Далее были сняты поляризационные кривые в растворах, содержащ нитробензол.

а рис. 3—5 в полулогарифмических координатах нанесены опытные ые для трех различных концентраций нитробензола. Наклон получающихся прямых колеблется в пределах от 0,105 до 0,130; все



4. Зависимость между потенциалом ного катода и логарифмом плотности в спиртово-сернокислотном растворе, эжащем $5\cdot10^{-3}$ $\frac{\text{г}\cdot\text{моль}}{\text{л}}$ нитробензола различных pH: *1* — pH = 0,62; *2* — pH = 1,65; *3* — pH = 2,33 и *4* — pH = 3,38

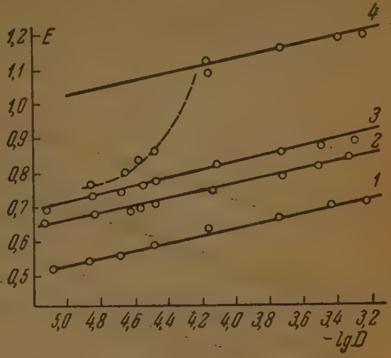


Рис. 5. Зависимость между потенциалом ртутного катода и логарифмом плотности тока в спиртово-сернокислотном растворе, содержащем $5\cdot10^{-2}$ $\frac{\text{г}\cdot\text{моль}}{\text{л}}$ нитробензола при различных pH: *1* — pH = 0,76; *2* — pH = 1,75; *3* — pH = 2,4 и *4* — pH = 4,93

мые лежат значительно ниже, чем соответствующие прямые в рас-рах, не содержащих нитробензола,— наблюдается заметная деполя-зация.

Повышение pH приводит к увеличению перенапряжения, причем, так как и в случае растворов серной кислоты, рост pH на единицу увеличает потенциал на 0,115 V.

Опыты с платиновым катодом

Были сняты кривые потенциал — сила тока в растворах серной кислоты личной концентрации и в спиртово-сернокислотных растворах с раз-ным содержанием серной кислоты и нитробензола. В каждом случае ерялись равновесный потенциал и pH раствора. По полученным данным ıа вычерчена зависимость потенциала электрода (равновесного и под ом) от pH.

На рис. 6 приведена зависимость потенциала электрода от pH раствора; бходимые пояснения даны под рисунком.

Из рис. 6 следует, что в согласии с теорией равновесный потенциал ородного электрода в водных и спиртово-водных растворах серной ки-ты линейно зависит от pH, причем в исследованной области наклон ımой отвечает теоретическому и составляет примерно 0,06.

Продолжение прямой до pH = 0 дает $E = 0{,}655$ V, т. е. потенциал — ıьфатного электрода. Это может служить доказательством достаточно ательной очистки растворов, водорода и электрода.

В растворах, содержащих нитробензол, также существует линейная исимость между потенциалом электрода при отсутствии тока и pH твора, причем, потенциал изменяется на 0,06 V при изменении pH на ницу. Прямая *4* оказывается в то же время сдвинутой относительно ямой *1* в сторону более положительных значений, т. е. за равновесный тенциал водородного электрода.

Потенциал водородного электрода под током в растворах, не содер щих нитробензола, также дает прямую при нанесении его против pH твора; эта прямолинейная зависимость сохраняет свой вид при различ силах тока (на рисунке приведены прямые *2* и *3*, относящиеся к д плотностям тока). Однако наклон оказывается здесь несколько бо́льш и составляет 0,070—0,075.

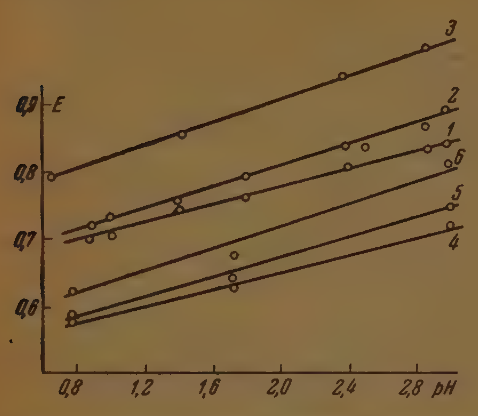


Рис. 6. Зависимость потен циала платинового электро да от pH раствора: *5* — рав новесный потенциал — pH *2* — потенциал электрода под током $1 \cdot 10^{-4}$ А — pH *3* — потенциал электрода под током $2 \cdot 10^{-3}$ А — pH; *4* — потенциал электрода — pH в растворе, содержащем $2 \cdot 10^{-2}$ $\frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}}$ нитробензола; *5* и *6* — то же, что *4*, но при токе $3 \cdot 10^{-5}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ А

Введение нитробензола, смещая прямую неравновесный потенциал — pH в сторону более положительных значений потенциала, не влияет на наклон, который и в этом случае лежит в пределах 0,070—0,075 (прям *5* и *6*).

Обсуждение результатов

В теории замедленного разряда принимается обычно, что при опред ленных условиях перенапряжение увеличивается примерно на 0,06 на каждую единицу pH. Однако, как известно, это положение справе ливо только в том случае, если коэффициент α в уравнении

$$i = k_1 c_{H^+} e^{\frac{\alpha F \psi}{RT}} e^{-\frac{\zeta F}{RT}}$$

составляет 0,5, т. е. если наклон прямой η — $\lg D$ равен 0,12*.

Для любого же α, учитывая, что $\psi = E - \zeta$, получаем соотношени

$$i = k_1 c_{H^+} e^{\frac{\alpha F (E-\zeta)}{RT}} e^{-\frac{\zeta F}{RT}},$$

и если $\zeta = \text{const}$, то

$$E = \text{const} - \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{\alpha F} \ln c_{H^+},$$

но так как $E = E_{\text{равн}} + \eta$, а $E_{\text{равн}} = \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} + \text{const}$,

то

$$\eta = \text{const} + \frac{RT}{\alpha F} \ln i + \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right) \text{pH},$$

т. е. в зависимости от наклона полулогарифмической поямой и, следова тельно, величины α, изменение перенапряжения с pH может быть весьм различным.

* В уравнении (1) ψ—падение потенциала в гельмгольцевской части двойно слоя и ζ падение потенциала в диффузной части двойного слоя.

На ртутном катоде наклон прямых $\eta = \lg D$ оказался равным прибли-
ельно 0,12, откуда $\alpha = 0,5$ и перенапряжение водорода должно увели-
аться на 0,06 V при повышении рН на единицу, что и было нами най-
о на опыте.

Как было показано одним из авторов [5], в том случае, когда гидри-
ание органических соединений совершается за счет ионов водорода,
одящихся в двойном слое, скорость реакции, а следовательно, и по-
изация должны зависеть от концентрации водородных ионов, причем

$$\eta = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_{H^+} c_R^{\beta}} + \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) \mathrm{pH} \qquad (5)$$

сли скорость реакции определяется одновременным присоединением
х ионов водорода и

$$\eta = a + \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{i}{1 + \frac{k_2}{k_1} c_R^{\beta}} + \frac{RT}{F}\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right) \mathrm{pH} \qquad (6)$$

сли замедленным является присоединение одного иона водорода, а
соединение второго протекает беспрепятственно.

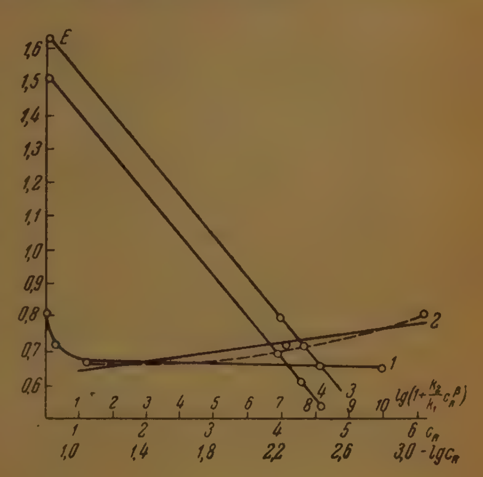


Рис. 7. Зависимость потенциала ртутного катода при заданной силе тока ($1\cdot10^{-5}$ A) от концентрации нитробензола. 1 — $E - c_R$; 2 — $E - \lg c_R$; 3 — $E - \lg(1 + 1\cdot10^9 c_R^{0,625})$ при pH = 2 и 4 — $E - \lg(1 + 1\cdot10^9 c_R^{0,625})$ при pH = 1

Как следует из рис. 7, опытные данные хорошо укладываются в урав-
чие (6) со значением $\frac{k_2}{k_1}$, равным 10^9.

Множитель перед концентрацией деполяризатора здесь не зависит
концентрации водородных ионов и величина β составляет 0,625 (на ри-
нке представлены две прямые, относящиеся к растворам с pH = i,
pH = 2).

Применимость уравнения (6) с $\alpha = 0,5$ к электровосстановлению ни-
обензола совершенно однозначно говорит о том, что здесь, на ртутном
тоде, мы имеем дело с ионным гидрированием, а не с гидрированием
омами водорода, адсорбированными металлом.

Значительно менее определенные заключения можно сделать относи-
льно механизма гидрирования на платиновом катоде. Здесь α, найден-
я по наклону прямых $\eta - \lg D$, практически не отличается от единицы,
то время как по теории замедленного разряда для объяснения наблю-
ющегося на опыте хода перенапряжения с pH (10—15 mV на каждую

единицу) величина α должна быть не более 0,8. Однако и по теории медленной рекомбинации, в противоречии с опытными данными, pH так не должно сказываться на перенапряжение водорода.

Можно, повидимому, утверждать, что вообще при наклонах полулогарифмических прямых, близких к 0,06, исследование влияния концентрации водородных ионов на катодный потенциал не дает возможности выбора между замедленным разрядом и замедленной рекомбинацией. Все полученные результаты говорят скорее о заторможенности рекомбинации, а не разряда.

Действительно, само значение коэффициента $\alpha = 1$ плохо согласуется с теорией замедленного разряда. Для истолкования значения $\alpha =$ 1 приходится принимать, что потенциальная кривая адсорбированного атома водорода пересекает потенциальную кривую иона водорода в нижней, расположенной у минимума и почти горизонтальной части, что физически мало вероятно.

С другой стороны, учет дипольного характера связи Ме — Н, при известных допущениях, приводит к некоторой зависимости перенапряжения от pH и в рамках теории замедленной рекомбинации. По данным А. Н. Фрумкина и А. И. Шлыгина [6], величина $\frac{\mu}{d} N$ * составляет 0,16 и изменение pH на единицу должно изменять перенапряжение на $0{,}16 \cdot 0{,}059 = 0{,}01$ V (10 mV), что лежит довольно близко к опытной величине. Это приводит к заключению, что при электровосстановлении нитробензола, где наблюдается такая же зависимость перенапряжения от pH, гидрирование совершается за счет адсорбированных атомов водорода.

Косвенным доказательством такого предположения о механизме гидрирования могут служить наши наблюдения над изменением потенциала катода в зависимости от силы тока и концентрации нитробензола.

При выполнении настоящей работы, как уже отмечалось ранее, удалось найти не только величину деполяризации, но и оценить величину «поляризации» при процессе электровосстановления, замерив «равновесный» потенциал водородного электрода в присутствии различных количеств нитробензола. Этот потенциал не является собственно равновесным, а должен рассматриваться, вследствие известной способности нитробензола восстанавливаться в присутствии платины, скорее, как стационарный потенциал, отсюда и применение термина «поляризация» для обозначения разности потенциала под током и стационарного потенциала в отсутствии тока также несколько условно.

На рис. 8 представлена зависимость определенной таким образом поляризации от концентрации нитробензола при трех различных токах. Поляризация растет с увеличением концентрации нитробензола вначале довольно быстро, а затем, медленнее, стремясь к некоторому предельному значению. Рост поляризации тем заметнее, чем выше сила тока; так, при $i = 1 \cdot 10^{-5}$ А поляризация в присутствии 0,02 мл нитробензола превосходит поляризацию в чистом спиртово-сернокислом растворе на 4—5 mV, а при токе $1 \cdot 10^{-4}$ А — уже на 25—28 mV. Так как потенциалы электрода во всех случаях более отрицательны, чем потенциал нулевого заряда платины, это не может быть истолковано как результат отравляющего действия адсорбции нитробензола, увеличивающейся при возрастании тока (потенциала).

Увеличение поляризации с ростом концентрации нитробензола и силы тока может быть понято, если учесть, что скорость реакции восстановления конечна. При отсутствии внешнего тока, когда запас водорода не пополняется током, нитробензол имеет возможность заметно сместить потенциал электрода в положительную сторону, связывая адсорбированный на элек-

* μ — дипольный момент связи Ме — Н, d — толщина двойного слоя и N — число Авогадро.

ıе водород за счет реакции гидрирования, катализируемой платиной. смещение равновесного потенциала должно быть тем больше, чем выше центрация нитробензола. При поляризации же электрода током ни-бензол не успевает связывать весь выделяющийся водород, известная я которого — тем большая, чем выше сила тока — остается на электро-ı сдвигает потенциал в отрицательную сторону. Таким образом введе- нитробензола должно оказывать большее деполяризующее действие равновесный потенциал, чем на потенциал электрода под током, т. е.

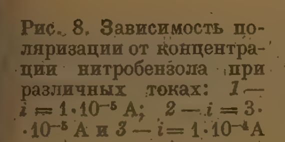
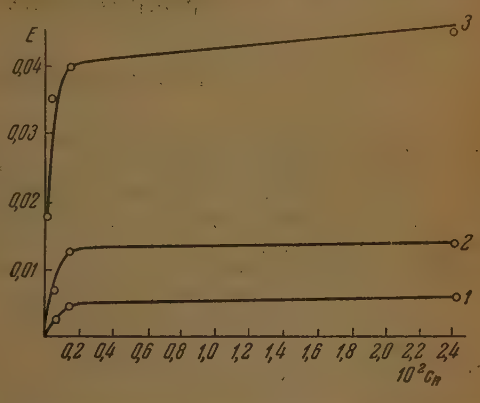


Рис. 8. Зависимость поляризации от концентрации нитробензола при различных токах: *1* — $i = 1 \cdot 10^{-5}$ А; *2* — $i = 3 \cdot 10^{-5}$ А и *3* — $i = 1 \cdot 10^{-4}$ А



ıяризация возрастает с увеличением концентрации нитробензола. ложенное может, очевидно, служить лишним доказательством в пользу эдположения об участии адсорбированных электродом атомов водорода процессе электрогидрирования на платине.

Выводы

1. Исследована зависимость перенапряжения от pH раствора при вы-ıении водорода и электрогидрировании нитробензола на ртутном и атиновом катодах в области малых токов ($1 \cdot 10^{-5}$—$1 \cdot 10^{-3}$ А).

2. На основании полученных результатов сделано заключение о том,) на ртутном катоде процесс восстановления совершается за счет ионов дорода, находящихся в двойном слое, а на платиновом катоде имеет сто гидрирование атомами водорода, адсорбированными на электроде.

Академия наук Армянской ССР
Химический институт
Ереван

Поступила
3.XI.1949

ЛИТЕРАТУРА

К. Брокман, Электрохимия органич. соединений, 1937; A. Winkel, G. Proske, Ber., **113**, 785, 1938.
Tachi, Bull. Agr. Chem. Soc. Japan, **14**, 1371, 1933.
З. А. Иофа, Acta Phys. Chim. URSS, **10**, 903, 1935.
С. Д. Левина и В. А. Заринский, Журн. физ. химии, **9**, 941, 1937.
Л. И. Антропов, Журн. физ. хим. **24**, 1428, 1950.
А. Н. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, серия хим., 773, 1937.

О ПРИРОДЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИ В ЖИДКОСТЯХ

С. С. Уразовский

В предыдущих работах были описаны новые явления, свидетельству щие о существовании каких-то превращений, протекающих в жидк средах. Речь шла о найденных нами особенностях в температурной зав симости поверхностного натяжения [1, 2] и показателя преломлен света [3] в жидкостях. Эти особенности связывались нами с существов нием молекулярно-полиморфных превращений, протекающих и в жидк фазах, поскольку особые точки на кривых упомянутых зависимост совпадали с температурами соответствующих кристалло-полиморфн превращений.

Своеобразный характер этих явлений, необычайность самого фак существования их в жидких фазах, т. е. там, где до сего времени соверше но исключались какие бы то ни было структурные превращения, обяз вали нас к крайней осторожности в их толковании и выводах. Поэтом установив факты существования этих превращений в жидкостях, мы огр ничились лишь предварительными суждениями о их загадочной природ не затрагивая ни молекулярного механизма исследуемых явлений, н глубокого термодинамического анализа их.

В связи с дальнейшим накоплением экспериментального материал в области упомянутых явлений и, в особенности с открытием новых фен менов — аномалий в температурной зависимости темплоемкости в жи костях — мы сочли уместным вернуться к анализу природы исследуемы превращений на базе более убедительных фактов.

Поскольку задачей настоящего исследования является теоретически анализ природы упомянутых превращений в жидкостях, мы не приводи здесь подробного описания нового экспериментального материала. Здес мы коснемся лишь основных результатов соответствующих исследовани поскольку они окажутся необходимыми.

Обращаясь прежде всего к анализу температурной зависимости поверх ностного натяжения, рассмотрим типичные для этого случая кривые представленные на рис. 1 и 2, где на оси ординат отложены величины пропорциональные поверхностному натяжению Δh, т. е. высоты капилляр ного поднятия данной жидкости.

Отмечая принципиальное сходство в характере этих кривых, равн как и других, ранее опубликованных, мы находим в них следующие за служивающие внимания особенности.

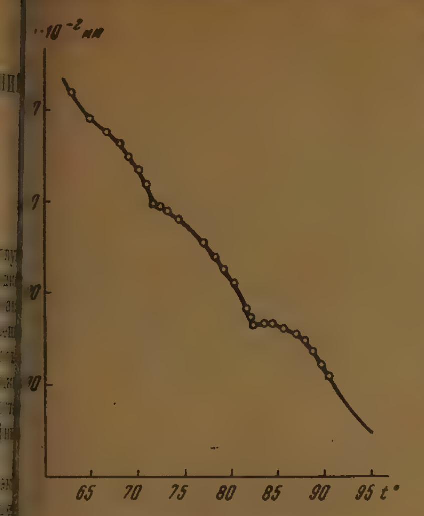
Во-первых, на участках кривых, примыкающих к точкам перелом со стороны низких температур, наблюдается довольно резкое падени с возрастающей крутизной, иногда приближающейся к вертикали отно сительно оси температур.

Во-вторых, вправо от точек перелома имеются в различной мере вы раженные горизонтальные участки кривых.

В-третьих, вне аномальной области ход кривых в основном сохраняет свой характер на протяжении всего исследованного участка, не претерпе вая ни сбросов, ни существенных изменений в своем направлении.

Рассмотрим детально отмеченные особенности.

1. Резкое падение поверхностного натяжения вблизи точек перелома ідетельствует о столь же резком уменьшении межмолекулярных сил эпления, прогрессивно убывающих с температурой. Такой характер температурной зависимости имеет большое сходство с теоретической кривой зависимости степени упоря-



с. 1. Зависимость поверхностного гяжения от температуры для ацетамида

Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения от температуры для бензола

чения от температуры $\xi'(T)$ в кристаллах вблизи критической темпера- ры упорядочения или так называемой «точки Кюри».

На основании отмеченного сходства мы склонны усматривать и в дан- м случае, для жидкостей, резкое уменьшение степени порядка, обычно язанное с изменением симметрии во внутренней структуре фазы.

2. Вторая особенность—наличие на $\Delta h - t$ кривых горизонтальных іастков, примыкающих к точкам перелома со стороны высоких темпера- р и свидетельствующих об обращении в нуль производной $\frac{\partial\gamma}{\partial T}$ в указан- м интервале, уже частично рассматривалась [1, 2]. Исследуем теперь)и каких условиях в смысле внутреннего состояния жидкой фазы должно іступить это явление.

Рассматривая поверхностное натяжение жидкости как свободную іергию ее поверхности, отнесенную к единице площади, полное термоди- імическое выражение его можно представить в следующем виде:

$$\gamma = \varepsilon_s - T\eta_s,$$

іе ε_s и η_s— соответственно поверхностная энергия и поверхностная ітропия жидкости.

Далее, так как

$$\frac{\partial\gamma}{\partial T} = -\eta_s;$$

іедовательно:

$$\gamma = \varepsilon_s + T\frac{\partial\gamma}{\partial T},$$

. е. поверхностное натяжение можно рассматривать как сумму двух чле- ов, из которых первый ε_s можно считать независимым от температуры,

если пренебречь небольшими изменениями в связи с тепловым расшир нием жидкости.

Таким образом температурная зависимость поверхностного натяжени определяется, следовательно, вторым членом, который назовем энтропи ным или «кинетическим», чтобы подчеркнуть его связь с характером т плового движения частиц, в отличие от первого члена «потенциального» характеризующего лишь силы взаимного сцепления.

В таком представлении поставленная задача сводится к нахождени условий, при которых «кинетический» член поверхностного натяжени становится равным нулю. Эти условия можно, например, найти, если вы разить поверхностную энтропию через частоты поверхностных (капил лярных) и объемных колебаний, как это делает Я. И. Френкель [5 исходя из представлений о структуре свободной поверхности жидкости развитых Л. М. Мандельштамом [6]. По этой теории свободной поверхност жидкости соответствует особая форма теплового движения, которую можн трактовать как результат суперпозиции капиллярных волн всевозможны направлений и длин. Сочетая с представлениями Дебая об упругих вол нах, суперпозицией которых осуществляется тепловое движение в объем твердых (и до некоторой степени жидких) тел, Я. И. Френкель выводи следующее выражение для поверхностной энтропии:

$$\eta_s = n' k \ln \frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}'},$$

где n' — число частиц, приходящихся на единицу поверхности, отождествленное с числом степеней свободы нормальных колебаний, осуществляющихся в форме капиллярных волн, k — константа Больцмана, а $\bar{\nu}$ и $\bar{\nu}'$ — соответственно средние частоты объемных и поверхностных колебаний.

Подставляя это выражение в первоначальную формулу для поверхностного натяжения, получим

$$\gamma = \varepsilon_s - n' kT \ln \frac{\bar{\nu}}{\bar{\nu}'};$$

откуда нетрудно видеть, что искомым условием независимости поверхностного натяжения от температуры для рассматриваемого участка кривой является равенство

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}',$$

что, повидимому, может наступить только при полном совпадении симметрии объемной и поверхностной фазы.

«Кинетический» член поверхностного натяжения может быть выражен и в тепловых единицах:

$$-T\frac{\partial \gamma}{\partial T} = q_s.$$

Тогда ему придается смысл скрытой теплоты поверхности, а полная поверхностная энергия тогда представится, как состоящая из свободной и связанной поверхностной энергии:

$$\varepsilon_s = \gamma + q_s.$$

Поскольку же при $\frac{\partial \gamma}{\partial T} = 0$ и $q_s = 0$, то оказывается, что в температурных интервалах, соответствующих горизонтальным участкам $\Delta h - t$ кривых, вся поверхностная энергия является свободной энергией, и, следовательно, процессы изотермического образования новой поверхности протекают без тепловой компенсации со стороны окружающей среды, т. е. целиком обратимо. Следовательно, молекулы, поступающие для образования новой поверхности, движутся к ней свободно, не испытывая избыточного торможения со стороны молекул внутренней фазы, не умень-

і своей кинетической энергии, что опять-таки может наступить лишь (условии выравнивания различий в структуре поверхностных и внуінних фаз, когда характер движения молекул в них становится прак-ески одинаков.

3. Третья особенность Δh — t кривых — сохранение их направления обе стороны аномального участка — прежде всего свидетельствует о :, что полная поверхностная энергия жидкости вне упомянутого ано-льного интервала остается почти постоянной. Очевидно, что и общая ргия (или теплосодержание) жидкости при переходе через аномальный ервал также не должна резко изменяться.

Последнее обстоятельство указывает на то, что фазы, разделенные омальными интервалами, должны быть термодинамически весьма близми; а в соответствии с этим и взаимные превращения их должны проте-ъ почти без изменения (в конечном счете) энергии, т. е. без теплового фекта.

Таким образом исследуемые превращения в жидкой фазе по своей ироде таковы, что не затрагивают макроскопических свойств системы, сказываются лишь на микроструктуре фаз; точнее, на их характере мметрии. Действительно, по всем рассмотренным выше признакам следуемые превращения не сопровождаются прерывным изменением омодинамических величин, определяющих состояние системы. Не долы прерывно изменяться также объем и давление. Однако производные по температуре, судя по характеру температурной зависимости поверхстного натяжения и показателя преломления, связанных с плотностью, значит, и с объемом вещества, должны при этом превращении претерпеть излом.

Обобщая все описанные особенности исследуемых превращений, не удно видеть в них характерные черты своеобразных явлений, известных д названием фазовых превращений II рода. Это поразительное сходство, которым мы склонны считаться более чем с внешним признаком, побуждет нас к глубоким обобщениям в области молекулярно-полиморфных евращений и фазовых превращений II рода. Несмотря на то что поеднпе до сих пор были известны только для кристаллических тел, основе их мы склонны усматривать явления, общие по своей природе для некристаллических фаз.

Прежде чем развивать и обосновывать свои идеи о природе молекуляр-э-полиморфных превращений, как о фазовых превращениях II рода, ы сочли необходимым получить к тому более убедительные прямые кспериментальные доказательства. С этой целью мы обратились к методу, гавшему уже классическим в этих случаях — к определению температурой зависимости теплоемкости полиморфных веществ в тех же температурых интервалах, в которых были установлены описанные выше аномалии поверхностном натяжении и показателе преломления света.

В результате тщательных и многократных измерений, подробно описанных в другом месте [4], мы получили C_p— t кривые, о характере которых можно судить по приведенной на рис. 3 кривой темплоемкости для онохлоруксусной кислоты в жидком и переохлажденно-жидком состоянии.

Приведенная иллюстрация красноречиво свидетельствует о наличии вных аномалий на C_p— t кривых, расположенных в тех же температурых областях, что и ранее описанные аномалии для поверхностного натяжения. Замечательно, что по виду эти аномальные участки, выраженные часто очень резкими λ-образными максимумами, совершенно тождественны тем, которые обычно получаются для кристаллических тел в случае фазовых превращений II рода.

Таким образом типичный характер обнаруженных нами аномалий в температурной зависимости темплоемкостей полиморфных веществ в области переохлажденно-жидкого состояния не оставляет сомнения в том, что и

явления, ответственные за их происхождение, имеют ту же природу, что и фазовые превращения II рода. Следовательно, можно считать установленным, что изучаемые нами процессы молекулярно-полиморфных превращений в жидкостях, лежащие в основе соответствующих им монотропных кристалло-полиморфных переходов, протекают, по крайней мере формально, подобно фазовым превращениям II рода в кристаллах.

Не ограничиваясь установлением формального характера исследуемых процессов, мы сочли необходимым попытаться установить молекулярный механизм их в свете ранее развитых обобщений. Эта попытка нам казалась тем более уместной потому, что вокруг физических представлений о фазовых превращениях II рода даже в более простых случаях — в кристаллах, возникло немало противоречивых суждений как в части общей оценки внутренней природы меняющихся фаз (Л. Д. Ландау [7] и В. К. Семенченко [8]), так и в части молекулярно-структурных представлений (Я. И. Френкель [5], Паулинг [9] и Фаулер [10]).

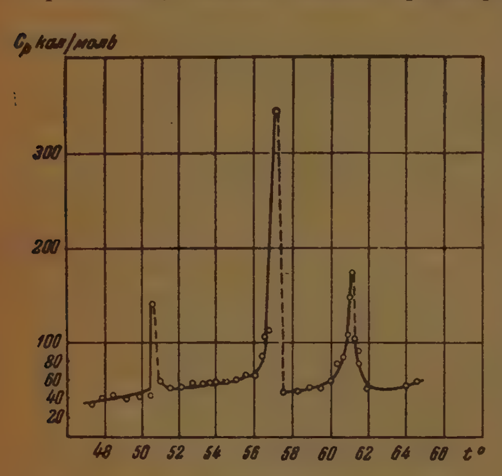


Рис. 3. Зависимость молекулярной теплоемкости от температуры для переохлажденно-жидкой монохлоруксусной кислоты

Не останавливаясь на разборе этих противоречий, мы считаем, что в значительной мере они могут быть сняты нашей трактовкой природы фазовых превращений II рода на базе более общих представлений о молекулярнополиморфных превращениях.

Основываясь на бесспорных фактах совпадения точек фазовых превращений кристаллически - полиморфных модификаций с температурами их фазовых превращений II рода в переохлажденно-жидком состоянии и усматривая в этом, в качестве общей причины, молекулярно-полиморфные превращения, мы считаем, что основной признак исследуемых явлений — изменение симметрии фаз — следует понимать как изменение молекулярных конфигураций, которое, в свою очередь, должно вызывать как энергетическую компенсацию изменение ориентации молекул, создающее в конечном счете новый ближний порядок. Мы особенно подчеркиваем, что изменение симметрии в фазовых превращениях II рода является молекулярным свойством и, следовательно, возможным в любых агрегатных состояниях. Сами же фазовые превращения II рода часто являются по сути — по внутренней природе своей — молекулярно-полиморфными превращениями, независимо от того, происходят ли они в кристаллах или в жидкостях.

Остается теперь рассмотреть конкретный характер различий отдельных модификаций в жидких фазах, т. е. установить, существует ли какое-либо макроскопическое выражение различий симметрии двух взаимно превращающихся молекулярно-полиморфных модификаций в жидком состоянии. Поскольку тождество термодинамических свойств, в случае фазовых превращений II рода, исключает возможность прямого доказательства каких-либо различий в свойствах двух жидких фаз с различной симметрией, т. е. в нашем случае — различия в расплавах двух модификаций монотропно-полиморфного вещества, мы обратились к косвенным, однако, достаточно убедительным средствам доказательства.

Для решения этой задачи мы воспользовались ранее установленными :тами различия в молекулярных весах (степени ассоциации) отдель- : модификаций одного и того же вещества в растворах (например, гли- :евой кислоты в диоксане [11]). Специальные криоскопические изме- ия показали, что это различие сохраняется и в том случае, если иссле- мые растворы приготовлять не из кристаллических модификаций, з их расплавов путем растворения их при температурах, превышающих тветствующие точки плавления.

Эти опыты окончательно убеждают нас в возможности существования іекулярно-полиморфных модификаций в жидких фазах и несколько іе освещают природу их взаимного превращения.

Суммируя описанные выше исследования, можно считать установлен- м, что расплавы различных монотропно-молиморфных модификаций, ытывающие молекулярно-полиморфные превращения, протекающие термодинамической классификации аналогично фазовым превращениям рода, оставаясь термодинамически весьма близкими, обнаруживают же какое-то микроструктурное различие, проявляющееся в их «кине- еском» поведении — активности в растворах. Это различие, повидимому, жно состоять в том, что в β-фазе, например, в отличие от α-фазы моле- ы пребывают в такой конфигурации (очевидно в σ-цис-форме для иссле- анных нами монозамещенных уксусной кислоты) и соответственно му та́к взаимно ориентированы, что при переходе в раствор, чтобы ранить свою структуру, они вынуждены попарно ассоциироваться. Такое допущение, кажущееся на первый взгляд маловероятным за привычных представлений об энергетике изолированных молекул, ствительно не способных к существованию в энергетически невыгодных ıфигурациях, в действительности оказывается вполне уместным, так : в конденсированных фазах и растворах такие неустойчивые в изоли- ванном виде конфигурации всегда найдут способ стабилизироваться, омпенсировав свою неустойчивость за счет окружающих молекул путем ответствующей укладки в ассоциаты в жидкостях или сольвато-компле- ı в активных растворителях*.

В свете приведенных суждений о возможности энергетической компен- ции небольших внутримолекулярных смещений силами межмолекуляр- о взаимодействия становится ясным не только сам факт существования стабильных молекулярных модификаций в конденсированных фазах растворах, но и парадоксальный характер молекулярно-полиморфных евращений, протекающих без скачкообразного изменения термодинами- ских свойств фаз — без заметного теплового эффекта. Молекулярно- пиморфные превращения (возможно и фазовые превращения II рода обще) — являются, таким образом, в значительной мере внутренне омпенсированными превращениями в отличие от фазовых превращений рода, протекающих с участием в компенсации окружающей среды.

Сами же молекулярно-полиморфные модификации (как фазы), будучи сто энергетически эквивалентными, являются в таком случае как бы рожденными состояниями, т. е. выражают собою различные микроспо- бы существования одной и той же системы. Однако молекулярно-поли- рфные состояния, в отличие от классически вырожденных систем, ляются, как показано нами, различимыми и тем самым принципиально, часто и практически, фиксируемыми.

Что же касается кристаллически-полиморфных разнообразий, которые едставляют собой действительно энергетически различные модификации ного и того же вещества, то, повидимому, в силу поляризующего дей- вия векториальных сил дальнего порядка, создающих дополнительное знообразие в условиях существования молекулярных модификаций, —

* С этой точки зрения становится понятным почти полное отсутствие таутомерных эвращений в газовой фазе.

вырождение снимается, и полиморфные разности становятся термоди
мически различными.

В заключение мы считаем возможным высказать мысль, что, повидим
в основе всякого фазового превращения лежат своеобразные молекуляр
полиморфные превращения, задающие ту или иную межмолекулярн
ориентацию, в свою очередь, вызывающую изменение элементар
структурных групп вплоть до создания или разрушения структур да
него порядка.

В соответствии с этим и явления агрегатных превращений (наприм
плавление и кристаллизация) представляются нам как неразрывное
четание двух процессов: 1) молекулярно-полиморфного превращен
локализующегося в рамках структур ближнего порядка и идущего,
мы установили, по закону фазовых превращений II рода, и 2) собстве
агрегатного превращения, нарушающего (или создающего) дальний по
док и протекающего по закону фазовых превращений I рода.

Первый протекает в некотором небольшом интервале температ
как процесс прогрессивно-нарастающих изменений, а второй — п
строго определенной температуре, расположенной в пределах упомянут
интервала, свидетельствуя о внезапно наступающих нескомпенсированн
изменениях. Такое «сопровождение» агрегатных превращений фазовы
превращениями II рода, когда последние служат как бы неотъемлем
фоном или подготовительной стадией их, между прочим, подтверждае
многочисленными случаями аномалий в термических коэффициентах ря
свойств, обнаруженных различными исследователями вблизи температ
плавления и кристаллизации, т. е. с обеих сторон точки агрегатного п
вращения [12, 13, 14, 15].

Таким образом молекулярно-полиморфные превращения, находящ
свое внешнее выражение в фазовых превращениях II рода, мы счита
универсальным и весьма распространенным, однако мало изученны
обычно не замечаемым явлением, отражающим процессы изменчивос
многочисленных энергетически эквивалентных состояний, на фоне кот
рых обычные фазовые превращения являются лишь частным случаем вну
ренне нескомпенсированных, предельно локализованных превращени

Выводы

1. Рассмотрены и детально проанализированы обнаруженные ран
аномальные явления в температурной зависимости ряда свойств жидкосте
(поверхностного натяжения, рефракции и теплоемкости).

2. Проведенный анализ упомянутых аномалий, а также дополнительны
криоскопические исследования полиморфных модификаций гликолево
кислоты позволяют установить существование молекулярно-полиморфны
превращений в жидких фазах, протекающих по термодинамической кла
сификации как фазовые превращения II рода.

3. Установлено, что различие взаимно превращающихся фаз таит
во внутримолекулярных изменениях, в свою очередь, вызывающих новы
межмолекулярные соотношения (например, ассоциацию).

4. Допускается, что энергетически изменения внутри- и межмолек
лярных соотношений могут взаимно компенсироваться, чем и объясняет
отсутствие тепловых эффектов при фазовых превращениях II рода.

5. Высказано допущение, что в основе всякого фазового превращени
лежат своеобразные молекулярно-полиморфные превращения в конечно
счете изменяющие структурные группы ближнего.

В свете такого допущения объясняются известные аномалии в темп
ратурных коэффициентах ряда свойств вблизи точки плавления.

Политехнический институт
им. В. И. Ленина
Харьков

Поступила
5.XI.1949

ЛИТЕРАТУРА

С. Уразовский и П. М. Четаев, ДАН СССР, **67**, 101, 1949.
С. Уразовский и П. М. Четаев, Журн. физ. химии, **23**, 1421, 1949.
С. Уразовский и П. М. Четаев, ДАН СССР, **67**, 313, 1949.
С. Уразовский и И. А. Сидоров, ДАН СССР. **70**, 859, 1950.
И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, изд. АН СССР, 1945.
М. Мандельштам, Ann. d. Phys., **41**, 609, 1913.
Д. Ландау и Е. И. Лифшиц, Статистическая физика, ОНТИ, 1938.
К. Семенченко, Журн. физ. химии, **21**, 1461, 1947.
Pauling, Phys. Rev., **36**, 430, 1930.
Fowler, Proc. Roy. Soc., **A 149**, 1; **151**, 1, 1935.
С. Уразовский и Е. А. Коган, Журн. физ. химии, **24**, 63, 1950.
Ф. Гачковский и П. Г. Стрелков, Sow. Phys., **12**, 58, 1937.
Ubbelohde, Trans. Farad. Soc., **34**, 292, 1938.
Errera, Trans. Farad. Soc., **24**, 162, 1928.
М. Бартенев, Журн. физ. химии, **24**, 1016, 1950; **23**, 1075 1949 и др.

К ТЕОРИИ СПЛОШНОГО СПЕКТРА МЕТАНА И СХОДНЫХ МОЛЕКУЛ

М. А. Ковнер и Ш. Е. Цимринг

Несмотря на то, что метану посвящены многочисленные теоретичес
и экспериментальные исследования, до сих пор электронный спектр
мало изучен. Дункан и Гове [1] нашли, что в области 850—1450 Å спе
поглощения метана является чисто сплошным и объяснили это высо
значением первого потенциала возбуждения молекулы.

При поглощении радиации электрон возбуждается настолько, что
ряет возможность поддержания химической связи, и наступает диссоц
ция. Это предположение находится в хорошем согласии с данны
Грота [2], установившего, что в шумановской области происходит реак
$CH_4 + h\nu \rightarrow CH_3 + H$. Дункан и Гове указывают, что аналогичными св
ствами обладают и другие молекулы с тетраэдрической симметрией
частности, GeH_4, $Pb(CH_3)_4$, CCl_4 и др. Однако исследование Дункана
Гове выполнено лишь для ограниченной области длин волн, и не искл
чается возможность наличия колебательной структуры в области бо
коротких волн. Кроме того, отсутствуют данные по распределению инт
сивности в найденном сплошном спектре.

В настоящей работе предпринята попытка расчета электронных ур
ней метана на основе метода валентных структур квантовой химии.

Электронные уровни

Представлениями группы симметрии T_d являются линейные комби
ции функций, соответствующих двадцати валентным структурам, из ко
рых линейно независимы лишь четырнадцать. Пользуясь этими линейны
комбинациями [3] и вычисляя матричные элементы обычным мето
«островов», получим вековое уравнение, определяющее электронные эн
гетические уровни метана; в силу симметрии последнее распадается
следующие уравнения:

$$(\Gamma_1)\ \begin{vmatrix} x+4\alpha-3(\beta+\gamma)-6\delta & \frac{3}{4}x+3\alpha-\frac{9}{2}(\beta+\gamma) & 3x+12\alpha-\frac{27}{2}(\beta+\gamma)-9\delta \\ \frac{3}{4}x+3\alpha-\frac{9}{2}(\beta+\gamma) & \frac{9}{2}x-9\alpha-18(\beta+\gamma)+9\delta & \frac{9}{2}x+9\alpha-\frac{63}{2}(\beta+\gamma)+18\delta \\ 3x+12\alpha-\frac{27}{2}(\beta+\gamma)-9\delta & \frac{9}{2}x+9\alpha-\frac{63}{2}(\beta+\gamma)+18\delta & \frac{27}{2}x+36\alpha-72(\beta+\gamma) \end{vmatrix} =$$

$$(\Gamma_2)\ \frac{1}{2}x-\alpha+5(\beta+\gamma)-5\delta=0;$$

$$(\Gamma_3)\ \frac{1}{2}x-\alpha-(\beta+\gamma)-\delta=0 \quad \text{(двухкратно)};$$

$$(\Gamma_3)\ x-(\beta+\gamma)-6\delta=0 \quad \text{(двухкратно)};$$

$$(\Gamma_4)\ \frac{1}{2}x-(\beta+\gamma)-2\delta=0 \quad \text{(трехкратно)};$$

$$(\Gamma_5)\ \frac{1}{2}x-\alpha-(\beta+\gamma)-\delta=0 \quad \text{(трехкратно)},$$

$\varepsilon = Q - W$; Q — полная кулоновская энергия молекулы, W — ее пол-энергия; α и δ — обменные интегралы соответственно спаренных и аренных электронов атома C и атомов H; β — обменный интеграл H; γ — внутриатомный обменный интеграл «гибридизованных» элек-ов атома C. В случае равновесной тетраэдрической конфигурации гралы α и δ, γ могут быть определены элементарным путем:

$$\alpha = \frac{1}{4} N_{ss} + \frac{3}{4} N_{\sigma\sigma} + \frac{\sqrt{3}}{2} N_{s\sigma}; \tag{7}$$

$$\delta = \frac{1}{4} N_{ss} + \frac{1}{12} N_{\sigma\sigma} - \frac{1}{2\sqrt{3}} N_{s\sigma} + \frac{2}{3} N_{\pi\pi}. \tag{8}$$

эграл

$$\gamma = \frac{1}{16}[F_0(2s, 2s) - 2F_0(2s, 2p) + F_0(2p, 2p) + 4G_1 + 28F_2].$$

более точные значения интегралов F и G были найдены в [4]. Тогда 1,15 *. При $R_{C-H} = 1{,}09$ Å расстояние H — H равно 1,78 Å, и по иуле (59,12) в [5] $\beta = -0{,}67$.

Уравнение (1) может быть практически решено лишь при выбранных иенных значениях интегралов типа N. Уравнения (2) — (6) решаются иентарно.

Правила отбора

Все три компоненты дипольного момента p_x, p_y и p_z преобразуются по мерному представлению Γ_5 группы T_d. Легко убедиться, что только водимое представление $\Gamma_1 \Gamma_5 \Gamma_5$ содержит Γ_1. Таким образом разре-: только переход $\Gamma_1 \to \Gamma_5$.

Электронно-колебательный переход разрешен, если прямое произведе-вида $D_i = \Gamma_1 \Gamma_5 \Gamma_i \gamma_1^{(v_{1i})} \gamma_3^{(v_{3i})} \gamma_5^{(v_{5i})}$ содержит Γ_1 ($\gamma_j^{(v_{ji})}$ — приводимое дставление, по которому преобразуются колебательные функции коле-ия Γ_j с квантовым числом v_{ji} в электронном состоянии i). Пользуясь мулами А. С. Компанейца [6], легко найти характеры этих представ-ий для дважды и трижды вырожденных колебаний в функции колеба-ьных квантовых чисел, и, разлагая на неприводимые представления ппы T_d, найдем, что разрешены следующие переходы:

1 $v_{31} \neq 0$; $v_{51} \neq 0$;

2 $\begin{cases} v_{32} \neq 0; & v_{52} \neq 0; \\ v_{32} = 0; & v_{52} \neq 0,\ 1; \end{cases}$

3 $\begin{cases} v_{33} \neq 0; & v_{53} \neq 0; \\ v_{33} \neq 0; & v_{53} \neq 0,\ 1; \end{cases}$

4 $\begin{cases} v_{34} \neq 0; & v_{54} = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \ldots; \\ v_{34} = 0; & v_{54} \neq 0; \end{cases}$

5 $\begin{cases} v_{35} \neq 0; & v_{55} = 2, 4, 5, 6, \ldots; \\ v_{35} = 0; & v_{55} \neq \text{нечетному числу} \\ v_{35} = 3, 5, 6, \ldots; & v_{55} = 3, 5, 6, \ldots \end{cases}$ { **В частности, следовательно, разрешен чисто электронный переход.**

: правил отбора следует, что отсутствие колебательной структуры в эктронном спектре метана во всяком случае не может быть объяснено

* В работе все энергетические величины выражены в электрон-вольтах.

запретом электронно-колебательных переходов. Как уже отмечалось, з переходы, возможно, соответствуют более коротким волнам, не исследова ным Дунканом и Гове.

Численные значения и дискуссия

Для расчета энергетических уровней по формулам (1 — 6) необходи располагать надежными численными значениями интегралов N_{ss}, N $N_{\pi\pi}$ и $N_{s\sigma}$. Задача является более сложной в сравнении с расчетами д молекул с π-связями, где единственный обменный интеграл α определяет из спектроскопических данных.

Пенни [7], исследовавший дважды вырожденные колебания в мета пользовался значениями интегралов $N_{\sigma\sigma}$, $N_{\pi\pi}$, найденными из спектра О Очевидно, что это неправильно, так как равновесные расстояния в С и CH_4 равны соответственно 0,97 и 1,09 Å, а волновые функции s- p-электронов в атомах О и С существенно различаются по параметр экранирования. По этой же причине интегралы, найденные Джемсом Кулиджем для H_2O, также не могут быть использованы в расчете СН Следовательно, предложенное Пенни значение интеграла $N_{s\sigma}$, вычислени при помощи упомянутых значений $N_{\sigma\sigma}$ и $N_{\pi\pi}$, также недостоверно. Кро того, расчет Пенни вообще является неправильным, так как в его фо муле для δV ошибочно отброшен член, содержащий $\left(\frac{\partial M}{\partial x}\right)_0$ и не равны нулю. Помимо набора значений интегралов, данного Пенни, известен е набор Ван-Флека: $N_{ss} = -2$; $N_{\sigma\sigma} = -2{,}3$; $N_{\pi\pi} = 0{,}6$; $N_{s\sigma} = -1$. Спос определения этих значений также не свободен от возражений, связанны хотя бы с переоценкой ван-Флеком энергии возбуждения атома С в в лентное состояние. Однако ими можно воспользоваться для приближенно оценки длин волн. Именно, из формул (1 — 6) получаем

$$\lambda_{\Gamma_1 \to \Gamma_1} = 1034\ \text{Å};\ \lambda_{\Gamma_1 \to \Gamma_4} = 959\ \text{Å};\ \lambda_{\Gamma_1 \to \Gamma_3} = 924\ \text{Å};$$

$$\lambda_{\Gamma_1 \to \Gamma_2} = 649\ \text{Å};\ \lambda_{\Gamma_1 \to \Gamma_3} = 510\ \text{Å};\ \lambda_{\Gamma_1 \to \Gamma_1} = 480\ \text{Å},\ \lambda_{\Gamma_1 \to \Gamma_5} = 650\ \text{Å}.$$

При других значениях N, естественно, получились бы другие значения Однако область спектра сохраняется, как показывают наши вычислени со многими другими наборами разумных значений N, и совпадает с то областью, в которой Дункан и Гове наблюдали континуум.

Уровни Γ_3, Γ_4, Γ_5 являются вырожденными, и в этих состояния тетраэдрическая конфигурация молекулы не может быть устойчивой [8 а устойчивая молекула CH_4 не может иметь другой конфигурации. Поэтом поглощение света должно сопровождаться диссоциацией молекулы на р дикалы, принадлежащие к другим группам симметрии, в частности, ка показывает опыт [2], на CH_3 и Н. С этой точки зрения, вполне понятн наличие континуума, как общего свойства молекул с тетраэдрическо симметрией.

Отметим, что единственный дозволенный чисто электронный перех ведет к отталкивательному состоянию Γ_5.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить бл годарность проф. В. М. Чулановскому за рекомендацию темы и ценны советы и указания.

Выводы

1. По методу валентных структур вычислены электронные энергет ческие уровни молекулы метана.
2. Получены правила отбора для электронно-колебательных переходо
3. Вычислены приближенные значения длин волн для электронны переходов.

. Показано, что наличие континуума в ультрафиолетовом спектре на может быть объяснено вырождением возбужденных электронных ней молекул с тетраэдрической симметрией.

. Отмечено, что вычисление обменных интегралов С — Н, принадлеące Пенни, является ошибочным.

Государственный университет
им. Чернышевского
Саратов

Поступила
7. II. 1950

ЛИТЕРАТУРА

. B. F. Duncan a. J. P. Howe, Journ. Chem. Phys., **2**, 851, 1934.
. Groth, Zschr. phys. Chem., **B 38**, 366, 1937.
. Eyring, Frost, Turkevich, Journ. Chem. Phys., **1**, 777, 1933.
. W. Ufford, Phys. Rev., **53**, 568, 1938.
. Бете, Квантовая механика простейших систем, ОНТИ, 1935, стр. 361.
. С. Компанеец, ЖЭТФ, **11**, 1175, 1940.
. Penney, Trans. Farad. Soc., **31**, 734, 1935.
. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Квантовая механика, ч. 1, 1948, стр. 425.

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА ВЫРОЖДЕННЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ МЕТАНА

М. А. Ковнер и Ш. Е. Цимринг

Энергия основного электронного состояния CH_4 может быть определен по следующей формуле квантовой аддитивной схемы

$$W_0 = Q_0 + 4\alpha_0 - 6\delta_0 - 3\beta_0 + V_0, \qquad (1)$$

где Q_0 — полная кулоновская энергия молекулы, α_0 и δ_0 — обменные ин тегралы соответственно спаренных и неспаренных электронов C и H β-обменный интеграл электронов атомов H и V — энергия возбуждени атома C в валентное состояние, причем индекс нуль указывает на равно весную тетраэдрическую конфигурацию молекулы.

Как показал Ван-Флек, приближение локализованных валентносте является хорошим. Поэтому мы приняли формулу (1) за основу при со ставлении квантово-механической функции потенциальной энергии моле кулы.

Как известно [1], возможны следующие два подхода к проблеме: не посредственное последовательное вычисление динамических коэффициенто по данным квантовой химии или использование известных из опыт значений этих коэффициентов для наиболее точного определения обменны интегралов (с последующим применением последних для расчета динами ческих коэффициентов других молекул).

При любом из этих подходов необходимо найти зависимость энерги от изменений расстояний C — H (q_i) и изменений углов между связям HCH (α_{ij})*. Так как зависимость обменных и кулоновских интегралов о расстояний C — H неизвестна, то мы ограничились лишь вычислением динамических коэффициентов k_α, a и l.

Предварительно остановимся на проблеме так называемого «орбиталь ного увлечения». Возможны два предположения:

При нормальных колебаниях гибридизованные волновые функци
1) сохраняют свои оси симметрии, направленные к вершинам тетраэдра
2) полностью или частично «увлекаются» смещающимися атомами водорода

Первое предположение является традиционным, так как ошибочн предполагалось, что оно необходимо следует из принципа Паули. Межд тем, как показано в серии работ [2] Линнетта и Уитлея, принцип Паул допускает вторую возможность. Могут быть построены ортонормированны линейные комбинации $2s$ и $2p$ функций, оси которых смещены по отн шению к осям, направленным к вершинам тетраэдра. При таком смеще нии выигрывается энергия взаимодействия атомов H и C и проигры вается энергия, связанная с изменением состояния гибридизации. Наибо лее энергетически выгодным оказывается частичное смещение оси волновы функций вслед за атомами H, которое, таким образом, можно охарактери зовать определенным «коэффициентом увлечения». Первое предположени противоречит также инвариантности энергии молекулы по отношени

---

* Мы сохраняем привычное обозначение для углов α_{ij}. Обменный интеграл с двумя индексами в работе не встречается.

юстранственному вращению ее в целом. Мы исходим поэтому из вто- предположения.

При смещении атомов водорода из их положений равновесия необхо- о учесть энергию дисперсионного взаимодействия между ними, так последняя также сказывается на динамических коэффициентах. Тогда

$$W = \left[\sum_{i=1}^{4} Q_i - \frac{1}{2}\left(\sum_{i=1}^{4} \alpha_i + \sum_{\substack{i,\, j=1 \\ i \neq j}}^{4} \delta_{ij} \right) \right] + \frac{3}{2} \sum_{i=1}^{4} \alpha_i +$$

$$+ \sum_{j>i=1}^{4} Q_{ij} - \frac{1}{2} \sum_{j>i=1}^{4} \beta_{ij} + \sum_{j>i=1}^{4} E_{ij} + V. \qquad (2)$$

сь Q_i — кулоновские интегралы между H и C, а Q_{ij} и E_{ij} — соответ- енно энергии кулоновского и дисперсионного взаимодействия между мами H и H.

Гибридизованные функции имеют вид:

$$\psi_{\sigma_i} = A_i \psi_{2s} + a_{i1} \psi_{2p_x} + a_{i2} \psi_{2p_y} + a_{i3} \psi_{2p_z}, \qquad (3)$$

ода

$$\alpha_i = (N_{\sigma\sigma} - N_{\pi\pi}) \sum_{i=1}^{4} B_i^2 \cos^2 \varphi_i + 2 N_{s\sigma} \sum_{i=1}^{4} A_i B_i \cos \varphi_i + N_{ss} + 3 N_{\pi\pi}, \qquad (4)$$

$B_i = \sqrt{a_{i1}^2 + a_{i2}^2 + a_{i3}^2} = \sqrt{1 - A_i^2}$ и φ_i — угол между мгновенными по- жениями связи C — H и оси симметрии гибридизованной функции ψ_{σ_i}.

Выражение, стоящее в квадратных скобках в (2), обладает сфериче- й симметрией, т. е. зависит только от расстояний C — H_i; Q_{ij} и β_{ij} гут быть вычислены по формулам (59, 11) и (59, 12) в [3]. Для вы- сления E_{ij} мы воспользовались формулой, предложенной в работе Г. Самойлова и М. Е. Дяткиной [4], предполагая, что в CH_4 поляризуе- сть атома H та же, что и в сложных органических соединениях. конец

$$V = V_0 + \Delta V,$$

$$\Delta V = 2{,}59 \Delta\mu \qquad (5)$$

$\Delta\mu$ — изменение параметра гибридизации, вызванное «орбитальным еличением» $\left(\Delta\mu = \mu - \mu_0 = \sum_{i=1}^{4} A_i^4 - \frac{1}{4} \right)$. Коэффициент при $\Delta\mu$, рав- ий 2,59, получен при помощи формулы, указанной одним из нас [5], при ачениях внутриатомных интегралов типа F и G, найденных Уффордом [6].

Было бы желательно выразить W через естественные колебательные ординаты и непосредственно сопоставить с формулой для потенциальной ергии метана [7], принадлежащей Б. И. Степанову

$$W = W_0 + \frac{1}{2} k_q \sum_{i=1}^{4} q_i^2 + h \sum_{j>i=1}^{4} q_i q_j + a \sum_{\substack{4j=1 \\ i \neq j}} q_i \alpha_{ij} +$$

$$+ \frac{1}{2} k_\alpha \sum_{j>i=1} \alpha_{ij}^2 + l \sum_{\substack{i,\, j,\, k=1 \\ i \neq j \neq k}} \alpha_{ik} \alpha_{ij}. \qquad (6)$$

Однако формула (2) позволяет вычислить W лишь в функции смещен… атомов. Но последние трудно выразить через естественные колебательн… координаты, а поэтому наиболее удобно найти W в функции коорди… симметрии для дважды и трижды вырожденных колебаний в отдельнос… в свою очередь, естественные колебательные координаты также вы… жаются через координаты симметрии [7] и, таким образом, открывае… возможность сопоставления формулы (2) с формулой (6).

Трижды вырожденные колебания

Координатами симметрии являются величины p и q [7]:

$$\alpha_{12} = \alpha_{34} = p; \qquad \alpha_{13} = \alpha_{14} = \alpha_{23} = \alpha_{24} = 0;$$

$$q_1 = q_2 = -q_3 = -q_4 = q.$$

Обозначая угол, на который поворачивается ось каждой гибридизованн… функции вслед за атомом H через ξ, пользуясь условиями ортонорми… ванности функций (3) и формулой (5), получим

$$\Delta V = 11{,}67\xi^2,$$

причем использовано также условие того, что в направлениях ос… симметрии волновые функции (3) максимальны.

Далее, замечая, что $\varphi_i = \frac{p}{2} - \xi$, разлагая вышеупомянутые выражен… для Q_{ij} и β_{ij} из [3] и E_{ij} из [4] в ряды по степеням p и q, праву… часть формулы (4) по степеням φ_i и q и члены, входящие в квадратн… скобки в (2), — по степеням q, после приведения подобных членов п… лучим

$$W_3 = W_0 + \left[2\left(\frac{d^2Q_i}{dr^2_{\text{C—H}}}\right)_{q=0} - \frac{1}{4}\left(\frac{d^2N_{ss}}{dr^2_{\text{C—H}}}\right)_{q=0} + \frac{5}{4}\left(\frac{d^2N_{\sigma\sigma}}{dr^2_{\text{C—H}}}\right)_{q=0} + \right.$$
$$\left. + \frac{3\sqrt{3}}{2}\left(\frac{d^2N_{s\sigma}}{dr^2_{\text{C—H}}}\right)_{q=0} - 2\left(\frac{d^2N_{\pi\pi}}{dr^2_{\text{C—H}}}\right)_{q=0} + 0{,}49\right]q^2 +$$
$$+ 0{,}64pq + \frac{3}{2}\left[3(N_{\sigma\sigma} - N_{\pi\pi}) - \sqrt{3}N_{s\sigma}\right] - \left(\frac{p}{2} - \xi\right)^2 -$$
$$- 12\sqrt{3}N_{s\sigma}\xi^2 + 0{,}612p^2 + 11{,}67\xi^2.$$

Значение угла ξ найдем из условия:

$$\frac{\partial W}{\partial \xi} = 0,$$

соблюдающегося при любых p и q. Именно

$$\xi = \varkappa_3 \frac{p}{2},$$

где

$$\varkappa_3 = \frac{3(N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma}) - \sqrt{3}N_{s\sigma}}{3(N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma}) - 9\sqrt{3}N_{s\sigma} + 7{,}78}. \qquad (…$$

$\varkappa_3$ является «коэффициентом увлечения», характерным для трижды … рожденных колебаний.

Подставляя (9) в (8) и (7) в (6) и учитывая (10), получим две ф… мулы:

$$V_3 = W_0 + \left\{ \left[2 \left(\frac{d^2 Q_i}{dr^2_{C-H}} \right)_{q=0} - \frac{1}{4} \left(\frac{d^2 N_{ss}}{dr^2_{C-H}} \right)_{q=0} + \frac{5}{4} \left(\frac{d^2 N_{\sigma\sigma}}{dr^2_{C-H}} \right)_{q=0} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \frac{3\sqrt{3}}{2} \left(\frac{d^2 N_{s\sigma}}{dr^2_{C-H}} \right)_{q=0} - 2 \left(\frac{d^2 N_{\pi\pi}}{dr^2_{C-H}} \right)_{q=0} + 0{,}49 \right] q^2 + 0{,}64 pq \right\} +$$

$$+ [\varkappa_3 (2{,}9175 - 3\sqrt{3} N_{s\sigma}) + 0{,}612]\, p^2; \qquad (11)$$

$$W_3 = W_0 + 2 (k_q - h)\, q^2 + 4apq + k_\alpha p^2, \qquad (12)$$

опоставления которых определяются $k_q - h$, a и k_α.

Дважды вырожденные колебания

З этом случае условия ортонормировки исключают возможность следоия гибридизованных функций за колеблющимися атомами Н [2]. Если допустить, что орбитальное следование происходит так же, как в слу трижды вырожденных колебаний, то часть энергии, зависящая от ξ, мет вид:

$$W(\xi) = \frac{3}{4} [3 (N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma}) - \sqrt{3} N_{s\sigma}] \left[\left(\frac{p}{2} - \xi \right)^2 + \right.$$

$$\left. + \left(\frac{p}{2} + \xi \right)^2 \right] - 12\sqrt{3} N_{s\sigma} \xi^2 + 11{,}67 \xi^2.$$

условия $\frac{\partial W(\xi)}{\partial \xi} = 0$ следует, что $\xi = 0$. Таким образом, несмещенные ридизованные функции являются энергетически наиболее выгодными, коэффициент увлечения» в случае дважды вырожденных колебаний $= 0$.

Координатами симметрии для дважды вырожденных колебаний являют- [7]

$$_2 = \alpha_{34} = p; \quad \alpha_{13} = \alpha_{24} = \alpha_{14} = \alpha_{23} = -\frac{p}{2}; \; q_1 = q_2 = q_3 = q_4 = 0. \qquad (13)$$

Из формулы (6) теперь получим

$$W_2 = W_0 + \frac{3}{2} (k_\alpha - 2l)\, p^2. \qquad (14)$$

Из (13) следует, что углы φ_i в (4) равны $\frac{p}{2}$;

$$A_i = \frac{1}{2}; \quad B_i = \frac{\sqrt{3}}{2}.$$

ользуясь (4) и вычисляя Q_{ij}, β_{ij} и E_{ij} в (2), как указано выше, в функи p получим

$$W_2 = W_0 + \left\{ \frac{3}{8} [3 (N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma}) - \sqrt{3} N_{s\sigma}] + 0{,}428 \right\} p^2. \qquad (15)$$

опоставление (15) и (14) позволяет вычислить $k_\alpha - 2l$, и, если k_α опреелено из формул (11), (12), то отсюда можно найти l в функции интеалов N:

$$k_\alpha = \varkappa_3 (2{,}9175 - 3\sqrt{3} N_{s\sigma}) + 0{,}612,$$

$$l = \frac{1}{2} k_\alpha - \frac{1}{8} [3 (N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma}) - \sqrt{3} N_{s\sigma}] - 0{,}143^*.$$

---

* Здесь все энергетические величины выражены в электрон-вольтах. (Для поучения k_α и l в см$^{-2}$ нужно эти выражения умножить на $\frac{1{,}6 \cdot 10^{-12}}{4\pi^2 m_H c^2 r^2_{C-H}}$.)

Численные результаты и их обсуждение

Все встречающиеся до сих пор в литературе значения интегралов типа N определены из грубо приближенных расчетов совершенно другого характера. Поэтому мы обратимся к определению эффективных значений этих интегралов на основе наших формул и динамических коэффициентов, установленных Б. И. Степановым [7]. Полагая $k_\alpha = 0{,}7165 \cdot 10^{-6}$ см$^{-2}$, $l = 0{,}039 \cdot 10^6$ см$^{-2}$, найдем из соотношений (11), (12) и (15), (14), что

$$N_{\sigma\sigma} - N_{\pi\pi} = -3{,}96; \quad N_{s\sigma} = -0{,}48. \tag{16}$$

В контрольных целях нами был рассмотрен еще случай смещения двух атомов H на угол $\frac{p}{2}$, при неподвижных других двух атомах H и $q = 0$. Формула (6) в этом случае примет вид:

$$W_1 = W_0 + \frac{1}{4}\left(\frac{5}{2} k_\alpha - 3l\right) p^2. \tag{17}$$

Предполагая и в этом случае наличие орбитального следования, из формул (2) и (4), получим

$$W_1 = W_0 + \frac{3}{4} \left[3 (N_{\pi\pi} - N_{\sigma\sigma}) - \sqrt{3} N_{s\sigma}\right] \left[\left(\frac{p}{2} - \xi\right)^2 + \xi^2\right] - 12\sqrt{3} N_{s\sigma} \xi^2 + 11{,}67\xi^2 + 0{,}26p^2, \tag{18}$$

причем в формулу (4) подставлены значения:

$$\varphi_1 = \varphi_2 = \frac{p}{2} - \xi, \quad \varphi_3 = \varphi_4 = \xi.$$

Минимизируя (18) по ξ, найдем, что $\xi = \varkappa_1 \cdot \frac{p}{2}$, где $\varkappa_1 = \frac{\varkappa_3}{2}$. Из формул (12), (14), (17), следует, что

$$4(W_1 - W_0) - (W_2 - W_0) - [(W_3 - W_0) - 2(k_q - h) q^2 - 4apq] = 0. \tag{19}$$

Соотношение (19) соблюдается тождественно, т. е. независимо от численных значений динамических коэффициентов. Легко убедиться, что из формул (11), (15) и (18) следует

$$4(W_1 - W_0) - (W_2 - W_0) - (W_3 - W_0 - f(p_1 q)) = 0, \tag{20}$$

где $f(p_1 q)$ — выражение в фигурных скобках в (11). Вычисления показали, что (20) соблюдается при любом другом выборе функций H — H взаимодействий. Совпадение (19) и (20) является хорошим подтверждением правильности всего метода расчета.

Особо следует остановиться на значении динамического коэффициента a, который из (11), (12) оказывается равным $0{,}036 \cdot 10^6$ см$^{-2}$, что в 10 раз меньше значения a, найденного в статье Б. И. Степанова [7]. Отчасти это расхождение можно попытаться объяснить наибольшей чувствительностью определяемого из опыта значения a к малым вариациям экспериментальных частот и других динамических коэффициентов, как это хорошо видно из табл. 2 в статье Б. И. Степанова [7]. Но главной причиной этого расхождения следует считать то обстоятельство, что в нашем расчете не учтена зависимость обменных интегралов от расстояний C — H, как это видно из формулы (4), в которой разность $N_{\sigma\sigma} - N_{\pi\pi}$ вынесена за знак суммы. На этот источник ошибок указано Б. И. Степановым [1] в случае воды, и наш расчет показывает, что эта же ошибка приводит также к недооценке a в случае метана.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность проф. Б. И. Степанову за интерес к работе и ценные советы.

Выводы

1. Составлены квантово-химические формулы, выражающие зависимость энергии молекулы метана от координат, характеризующих ее вырожденные колебания.

2. Показано из энергетических соображений, что при трижды вырожденных колебаниях гибридизованные волновые функции частично следуют колеблющимися атомами водорода, и вычислен «коэффициент увлечения».

3. Найдены квантово-химические формулы для динамических коэффициентов взаимодействия k_α, l и a.

4. При помощи опытных значений k_α и l определены новые эффективные значения интегралов $N_{s\sigma}$ и $N_{\sigma\sigma} - N_{\pi\pi}$.

Государственный университет
им. Н. Г. Чернышевсквго
Саратов

Поступила
7.II.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. II, стр. 192
2. M. Linnett a. P. J. Wheatley, Trans. Farad. Soc., **45**, 33, 1949.
3. Бете, Квантовая механика простейших систем, ОНТИ, 1935, стр. 261.
4. Г. Самойлов и М. Е. Дяткина, Журн. физ. химии, **22**, 1300, 1948.
5. М. А. Ковнер, Журн. физ. химии, **22**, 129, 1948.
6. W. Ufford, Phys. Rev., **53**, 568, 1938.
7. Б. И. Степанов, Журн. физ. химии, **7—8**, 866, 1941.

ОСОБЕННОСТИ ГОРЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДОРОДА С БРОМОМ

В. И. Кокочашвили

С целью экспериментального обоснования ряда вопросов теории горения нам представлялось интересным изучить систему, состоящую из компонентов с сильно отличающимися молекулярными весами. Этим объясняется наш выбор реакции водорода с бромом, механизм которой в настоящее время изучен более полно, чем любой другой сложной реакции.

Реакция водорода с бромом осуществляется при помощи неразветвленных цепей. Молекулы брома и водорода при прямом столкновении не реагируют друг с другом, реакция проходит через посредство атомов брома и водорода. Концентрация атомного брома определяется термодинамическим равновесием с молекулярным бромом. Благодаря этому наблюдаемая суммарная скорость процесса зависит только от концентрации стабильных реагирующих веществ — водорода, брома и бромистого водорода.

После обнаружения нами возможности распространения пламени в смесях брома с водородом мы исследовали пределы распространения пламени. Известны отличительные особенности горения водородо-воздушных смесей, зависящие от различия молекулярных весов водорода и дейтерия, с одной стороны, и кислорода и азота,— с другой. В смесях водорода с бромом эти явления выражены гораздо резче. Нам удалось наблюдать принципиально новое явление неустойчивости плоского фронта пламени.

В случае смесей брома с водородом нет подобия между полем температуры и полем концентрации. С одной стороны, это не позволило точно рассчитать скорость распространения пламени по хорошо известной нам кинетике этой реакции, а с другой — именно это обстоятельство дало возможность объяснить особенности характера распространения пламени в смесях с избытком водорода и с избытком брома. На примере этой реакции нам удалось проверить общие выводы теории горения, построенной Н. Н. Семеновым и Я. Б. Зельдовичем [1], и объяснить явления специфические для этой реакции.

Методика

Ввиду того что механизм распространения пламени сверху вниз и снизу вверх существенно различен, нами были промерены предельные давления, при которых пламя способно распространяться в обоих направлениях. Наблюдения проводились при красном свете или при полном затемнении рабочей комнаты.

Труба для наблюдений с внутренним диаметром в 5 см и длиной 70 см, снабженная двумя шлифами, на концах имела впаянные молибденовые электроды на равных расстояниях от шлифов. Искровой промежуток между электродами был около 5 мм. Труба была установлена строго вертикально.

Поджигание газовой смеси производилось мощной индукционной катушкой, снабженной прерывателем Венельта.

Другая труба длиной около 2 м, в которой производилось измерение скорости распространения пламени, была соединена посредством широкого крана со стеклянным баллоном емкостью в 80 л, который выполнял роль искусственной «атмосферы». Кран имел отверстие в 20 мм, таким образом он не представлял существенного сопротивления для прохождения газов из трубы в баллон в процессе горения. В баллоне устанавливалось давление воздуха на 1—2 мм меньше, чем в трубе, чтобы по открытии крана воздух из баллона не проникал в трубу с газовой смесью. В этой трубе искровой промежуток помещался на расстоянии 20 см от отверстия крана. Перед поджиганием газовой смеси кран открывался, и труба сообщалась с искусственной «атмосферой», в результате чего система принимала давление, практически равное давлению в баллоне. Труба

ла отметки на равных расстояниях, что позволяло в случае медленного распростра-ия пламени измерять скорость распространения при помощи секундомера.

При больших скоростях из-за малой актиничности пламени применялась следую-і методика: на равных расстояниях в трубе помещались последовательно соеди-ные тонкие вольфрамовые спиральки. В цепь включался источник тока и шлейф, чик от которого фиксировался фоторегистром. Во время прохождения пламени ротивление спиральки резко менялось, что вызывало резкий скачок в записи ейфом. Нанося на ту же фотобумагу тем или иным способом также шкалу времени ная форму фронта пламени, легко подсчитать нормальную скорость распростра-ия пламени.

Пределы распространения пламени вверх и вниз

Исследуя явления распространения пламени, мы нашли, что в богатых цородом смесях предел распространения пламени сверху вниз в откры-й трубе вполне удовлетворительно совпадает с пределом в закрытой, лючительно до стехиометрического соотношения брома и водорода, и эт существенное расхождение в смесях, богатых бромом.

С целью элиминирования зависимости пределов распространения пла-ни от мощности искры нами применялась искра очень большой мощ-сти. Увеличение мощности искры вовсе не меняло положение пределов. оджигание газовой смеси производилось кратковременным включением дуктора в цепь. Пламя, получаемое при поджигании, имело темнокрас-й цвет и, в зависи-сти от соотношения нцентрации брома и дорода, распростра-лось с той или иной оростью. В зависимо-и от соотношений взя-х газов существенно нялась также и фор-пламени.

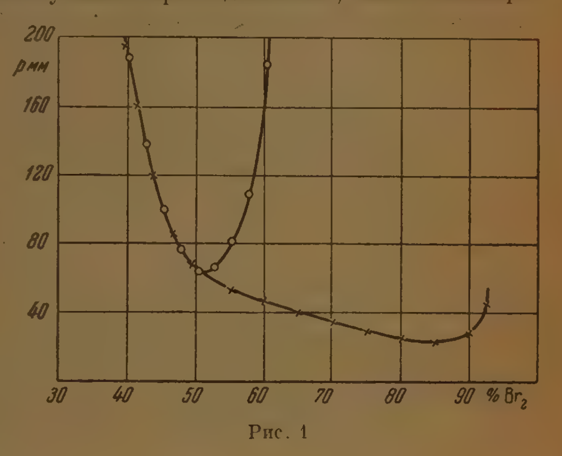


Рис. 1

Изучение пределов спространения пламе-сверху вниз пока-ло, что распростране-е пламени возможно шь в сравнительно ком интервале кон-нтраций и что об-сть распространения чти симметрично расположена относительно смеси, соответствующей ехиометрическому соотношению брома и водорода (кривая с кружоч-ми на рис. 1).

Область же распространения пламени снизу вверх сильно смещена сторону смесей, богатых бромом (левая и правая кривые с крестиками том же рис. 1). Предел по давлению, при котором еще возможно распро-ранение пламени снизу вверх, непрерывно понижается при увеличении онцентрации брома и только вблизи концентрации брома около 90% гибается вверх. В этой области поджигание смеси происходит легко, распространение пламени вниз затруднено по сравнению с распростра-нием снизу вверх.

Разница в пределах распространения сверху вниз и снизу вверх начи-ет заметно сказываться при содержании брома больше 50%. Само рас-остранение вверх происходит сильно выпуклым, занимающим весь аметр трубы фронтом, позади которого тянется размазанный длинный лейф свечения, укорачивающийся по мере уменьшения давления. На-ная с 65—70% содержания брома, шлейф на пределе по давлению ис-зает, и распространение происходит в виде вытянутого шарика, имею-

щего диаметр заметно меньший, чем внутренний диаметр трубы. По ме[ре] увеличения концентрации брома шарик пламени становится более рез[ко] очерченным. Шарик уменьшается в диаметре и принимает форму полусфер[ы]. На пределе распространения по концентрации, соответствующему 92 [%] брома, полусфера пламени имеет в диаметре не более 1,5 см при диамет[ре] трубы в 5 см.

Смесь, состоящая из 94% Br_2 и 6% H_2, образует полусферы пламе[ни] еще меньшего диаметра, и при максимально достижимом давлении их ра[с]пространение не превышает расстояния в 20—25 см.

Добавка HBr не меняет качественной стороны явления распростран[е]ния пламени, но лишь повышает предел распространения пламени.

Скорость распространения пламени в смесях водорода с бромом

Измерение скорости распространения пламени проводилось в верти[ка]льно поставленных трубах ($d_1 = 4{,}8$ см и $d_2 = 2{,}7$ см), соединенных с ис[кусственной] «атмосферой».

Распространение пламени сверху вниз в смесях с содержанием от 4[…] до 55% брома происходит сплошным фронтом, имеющим сферическу[ю] форму сравнительно небольшой выпуклости, которая возрастает с увели[]чением давления и процентного содержания брома. Наиболее устойчивы[й] фронт получается в смесях, содержащих от 40 до 45% Br_2. При максималь[]но достижимом давлении порядка 350—400 мм выпуклость составляе[т] около 1,2—1,5 см, а на пределе 0,5—0,8 см. При больших давлениях на[]блюдается вибрация фронта пламени с большой частотой, исчезающа[я] при приближении к пределу.

Стехиометрическая смесь при $p = 340$ мм уже не дает сферическог[о] фронта пламени в чистом виде. Сферический фронт большой выпуклост[и] в 1,5 см постоянно нарушается, стремясь приобрести форму, явно выра[]женную для смеси с 80% Br_2. При этом распространение пламени вибрирующее, неравномерное, и только при давлениях 170 мм и ниже распространение становится равномерным со сферическим фронтом пламени.

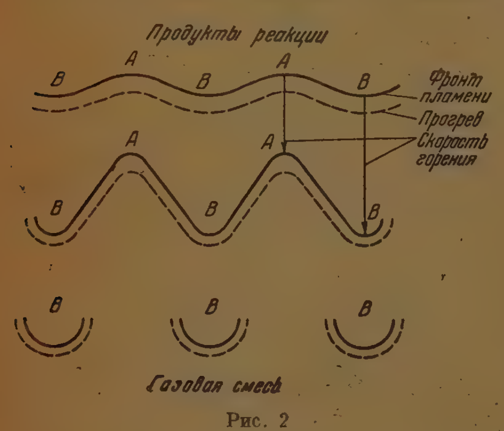


Рис. 2

Смесь, содержащая 60% брома, не образует сферического фронта в измеренном нами интервале давлений. Пламя уже не образует сплошного фронта. Фронт пламени расчленяется и состоит из 3—5 отдельных самостоятельных фронтов пламени (рис. 2), которые идут вниз параллельно друг другу, в среднем с одинаковой скоростью, но в каждый момент они перегоняют друг друга. Распространение каждого отдельного элемента пламени скачкообразное, неравномерное, и фронт в целом распространяется неравномерно. Неустойчивость пламени следует также из того, что распространение можно наблюдать и при давлениях, ниже принятого за предельное, но оно в этом случае не доходит до конца трубы и затухает, пройдя только незначительную ее часть.

Фронт пламени в смеси с содержанием 65% Br_2 образует уже шесть таких полусфер пламени меньших размеров, располагающихся примерно по окружности, а в центре и между полусферами пламени ясно можно

еть неохваченное пламенем пространство. В этих случаях распространение пламени еще более неравномерное, и даже при максимально низком давлении пламя не доходит до конца трубы.

Попытка сфотографировать форму фронта на панхроматических или других чрезвычайно сенсибилизированных материалах ввиду слабой активности пламени не удалась.

Получить распространение пламени для смеси с 40% брома в тонкой трубе не удалось, так как при $p = 320$ мм и ниже смесь в ней не горит.

Наблюдения по измерениям скоростей распространения пламени положены на рис. 3. Разница в скоростях распространения пламени в узкой и широкой трубе является наибольшей для смеси с содержанием % брома и уменьшается при увеличении содержания брома.

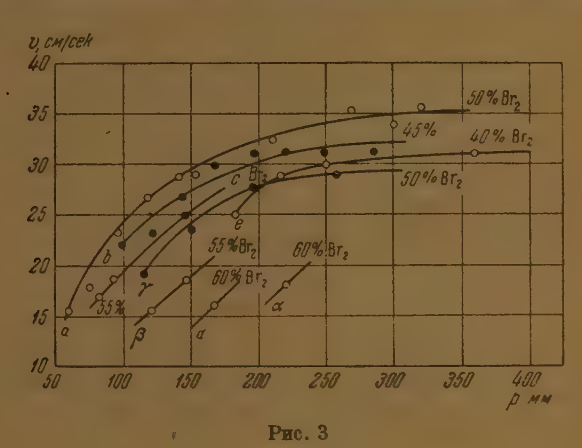


Рис. 3

Для пересчета на нормальные скорости измерялась кривизна фронта пламени. С этой целью на стеклянную трубу надевались проволочные кольца на расстоянии 0,2 см друг от друга. Выпуклость фронта пламени определялась визуально для нескольких точек интервала скоростей. Заметим, что кривизна фронта пламени на протяжении распространения практически остается постоянной. Пересчет на нормальную скорость производился по формуле:

$$v_{\text{норм}} = v_{\text{набл}} \frac{S_{\text{тр}}}{S_{\text{пл}}} = \frac{d^2}{d^2 + 4h^2} v_{\text{набл}},$$

где $S_{\text{тр}}$ — сечение трубы равно $\frac{\pi d^2}{4}$, $S_{\text{пл}}$ — поверхность пламени мы вычисляли по формуле шарового сегмента:

$$S_{\text{пл}} = \frac{\pi}{4}(d^2 + 4h^2),$$

где d — диаметр трубы, а h — выпуклость фронта пламени.

Исходя из измеренных скоростей распространения пламени, приведем рассчитанные нормальные скорости в виде кривых на рис. 4, откуда следует, что значения нормальных скоростей, начиная с определенного давления, хорошо ложатся на прямую, параллельную оси абсцисс. По мере приближения к пределу нормальная скорость становится меньше.

Особенности горения смесей водорода с бромом

Основной задачей теоретической интерпретации полученных нами данных по распространению пламени в смесях водорода с бромом является объяснение особенностей горения этих смесей. Такими особенностями являются а) наличие широкой области концентраций, при которых имеет место распространение пламени снизу вверх, но не сверху вниз; б) своеобразие формы пламени при распространении пламени сверху вниз вблизи предела.

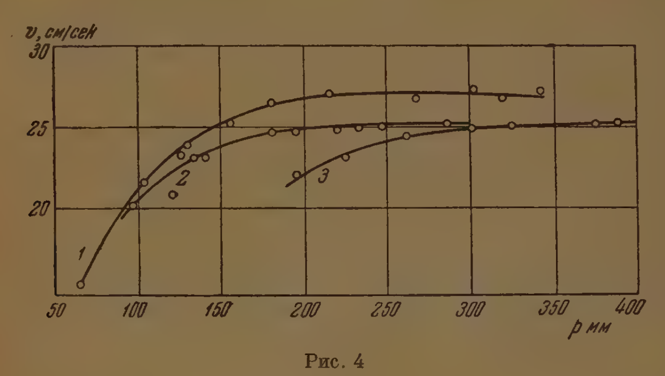


Рис. 4

Первая особенность пламени водорода с бромом наблюдается также и у ряда других водородных пламен. Такое различие впервые было наблюдено Уайтом [2] в случае водородо-воздушных смесей. Аналогичные наблюдения были сделаны Клузиусом и Кутшмидтом [3].

Согласно определениям Я. Б. Зельдовича и Н. П. Дроздова [4] «верхний предел для водородо-воздушных смесей при распространении вверх 73,5% H_2, 26,5% воздуха, вниз 72,6% H_2, 27,4% воздуха». Получаемое отношение $z = \frac{27,4}{26,5} = 1,03$.

Поведение смесей брома с водородом качественно носит такой же характер: в смесях с недостатком водорода отношение предельных концентраций весьма велико. В случае смесей с большим содержанием водорода и малым содержанием брома оба предела практически совпадают (рис. 1).

В количественном отношении в смесях с бромом эффект значительно сильнее. На верхнем пределе при $p = 200$ мм имеет место распространение пламени вверх в смеси, состоящей из 40% Br_2 и 60% H_2, а при распространении вниз — в смесях 60% Br_2 и 40% H_2.

При недостатке водорода на нижнем пределе пламя распространяется в смесях, состоящих из 8% H_2 и 92% Br_2, а вниз имеет место распространение пламени в смесях 40% H_2 и 60% Br_2. В этом случае $z = 5$. Это отношение, являющееся величиной, характеризующей направление распространения, значительно превышает известные значения. Минимальная концентрация водорода в смеси, при которой еще возможно распространение пламени, поразительно мала: она опускается ниже 8% при давлениях около 190 мм.

Расчет максимального повышения температуры при условии полного сгорания такой смеси, при отсутствии тепловых потерь дает представление о том, насколько мала концентрация водорода на пределе распространения пламени снизу вверх (8% H_2 и 92% Br_2):

$$\Delta T = \frac{8.2 \cdot 12000}{100 \cdot 8,7} = 220^\circ \text{C}.$$

Зычисленная теоретическая температура горения 220° С ничтожно ι в сравнении с минимальной температурой самовоспламенения, гистрированной в наших опытах [5], где она достигает 425° С. Соглас-анным Боденштейна и Линда [6], при температуре 250° С имела место ь очень медленная реакция.

Из этого сопоставления температур следует, что факт распространения лени в смесях с малым содержанием водорода представляет собой юс, требующий специального объяснения. Исходя из данных о влия-замены водорода дейтерием, а также влияния гелия, азота и аргона, приходим к выводу, что для указанного эффекта весьма существенно ошение молекулярного веса горючего (H_2, D_2) к молекулярному весу ·и. Причина особой резкости эффекта в нашем случае объясняется ышим молекулярным весом брома.

Объяснение возможности горения весьма бедных смесей, предложенное Б. Зельдовичем и Н. П. Дроздовым [4], основано на рассмотрении тепло-ι баланса покоящегося относительно смеси шарика пламени, на по-хности которого идет химическая реакция.

В результате диффузии к поверхности такого шарика подходят реаги-щие вещества; диффузионные же явления обусловливают отход про-тов реакции от поверхности шарика пламени, при этом выделяющаяся лота реакции с поверхности горения отводится теплопроводностью в.

Я. Б. Зельдович показал, что в случае взаимной диффузии газов, орые близки по молекулярному весу (например, СО, воздух), темпе-ура такого шарика пламени совпадает с теоретической температурой ения. Это равенство обусловлено существованием простой связи коэф-иента диффузии (от которого зависит подача реагирующего вещества, ., скорость выделения тепла) с коэффициентом теплопроводности которой зависит отвод тепла [1]).

В изученном же нами случае бромоводородных смесей с малым содер-кием водорода это соотношение оказывается существенно нарушенным. пература горения резко повышается, поскольку коэффициент диффу-легкого водорода в такой смеси велик, а теплопроводность смеси, оящей главным образом из тяжелых молекул, мала. В шарик пламени акой смеси за счет термодиффузии устремляется горючее (водород) льшого объема, тепло же с шарика пламени передается малому объему. едствие этого и достигаются температуры, во много раз превышающие оретическую».

Таково объяснение механизма явления, при котором поддерживается иесях с малым содержанием водорода горячее пламя. Вместе с тем этот анизм определяет и основные особенности такого горения.

а) Относительно газа шарик пламени покоится. Это значит, что в трубке ой шарик будет двигаться вверх, увлекаемый конвекционными по-ами.

б) Повышение температуры получается за счет различия между тем емом, из которого сожжен водород, и объемом, который нагрет пла-ем. Такое различие объемов возможно лишь в том случае, если пламя атывает лишь малую часть всего сечения трубы. Для горения смесей, ных каким-либо компонентом, характерна неполнота выгорания.

в) Термин «шарик пламени» условен. Таким было бы пламя в идеаль-к условиях, в безграничном пространстве при отсутствии силы тяжести, орая вызывает движение пламени, так что последнее приобретает форму пачка.

Понятно, что это не меняет качественной стороны дела.

Заметим также, что Н. Я. Бубен и Д. А. Франк-Каменецкий [7] по-али, что для установления определенного соотношения между подачей гирующего вещества и отводом тепла имеет важное значение также тер-диффузия.

В смеси, состоящей из компонентов различного молекулярного ве[сa] при наличии градиента температуры легкий компонент устремляет[ся] в сторону высокой температуры. Таким образом термодиффузия увели[чи]вает поток водорода к шарику пламени и дает дополнительное повышен[ие] температуры сверх обусловленного соотношением между коэффициента[ми] диффузии и теплопроводности.

Существенно новыми являются поразительные формы пламени, н[а]блюденные нами в смесях с содержанием 55—65% Br_2 и при сравн[и]тельно высоких давлениях, описанные нами выше. Напомним, что в эт[ом] случае зажигание производилось в верхней части трубки, и пламя расп[ро]странялось вниз. Таким образом наблюденные маленькие фронты плам[ени] действительно распространялись вниз относительно газа, а не перенос[и]лись конвективными потоками. В этих смесях пламя расчленялось [на] отдельные клинья, которые распространялись самостоятельно, а не спло[ш]ным фронтом. Такая форма распространения до сих пор не была извест[на] и является новой.

Наблюдение ее заставляет нас поставить важный принципиальный д[ля] теории горения вопрос: всегда ли устойчив сплошной, слабо изогнут[ый] фронт пламени?

Мы не будем здась исследовать этот вопрос в самом общем виде: усто[й]чивость нормального горения с гидродинамической и газодинамическ[ой] точки зрения относится к теории возникновения детонации, которой м[ы] совершенно не касаемся. Экспериментальный материал подсказыва[ет], что объяснение наблюденных нами новых форм пламени следует иска[ть] на тех же путях, которые позволили объяснить различие пределов ра[с]пространения вверх и вниз.

Для того чтобы исследовать устойчивость сплошного фронта, постави[м] вопрос о зависимости скорости распространения пламени от кривизн[ы] фронта. Вопрос этот ставился раньше в связи с теорией бунзеновск[ой] горелки. В конусе пламени у вершины пламя сильно вогнуто относительн[о] поступающей из горелки смеси.

Исследованные в бунзеновской горелке смеси горючих с воздух[ом] имеют конус, закругленный у вершины; это значит, что скорость плам[е]ни у самой вершины больше, чем на боковой поверхности конуса. С точк[и] зрения самой простой тепловой теории, увеличение скорости пламени в[о]гнутой поверхности вполне естественно: частицы газа, приближающие[ся] к вогнутой поверхности, нагреваются быстрее, не только спереди (ка[к] это было бы при плоской поверхности), но и с боков.

В современной теории учитывается тот факт, что наряду с нагревание[м] смеси происходит путем диффузии и изменение ее состава. Для смеси ве[]ществ, близких по молекулярному весу, изменение состава и изменени[е] температуры связаны между собой так же, как при адиабатической реа[к]ции. Качественно влияние вогнутости пламени при этом остается без из[]менения: перед фронтом происходит кроме нагрева еще и диффузия. То же самое происходит и перед вогнутым фронтом, но более интенсивн[о] (с нескольких сторон сразу), что ускоряет процесс. Температура горени[я] при этом не меняется, так как одновременно с интенсификацией нагрев[а] более интенсивно происходит диффузионный отвод реагирующих вещест[в].

Положение радикально меняется, когда мы переходим к рассмотрени[ю] смесей, содержащих малый процент горючего водорода. В такой смес[и] коэффициент диффузии водорода гораздо больше коэффициента темпера[]туропроводности. Поэтому приближающийся к вогнутой поверхност[и] пламени элемент объема газа кажется в невыгодном положени[и]: водород путем диффузии уйдет из такого элемента объема раньше, че[м] придет тепло; не дойдя до вершины, газ может даже стать негорючим. Напротив, выпуклая поверхность пламени в случае большого коэффи[]циента диффузии представляет преимущество: пламя радиуса r собирает горючее с шаровой поверхности радиуса $r+\delta_1$, так что на каждую еди[]

у площади пламени приходится площадь, бо́льшая в $\left(\frac{r+\delta_1}{r}\right)^2$ раз, та, в которой собирается горючее. Одновременно увеличена, правда, она отдачи тепла до $r + \delta_2$; через δ_1 мы обозначили расстояние, на которое простирается изменение концентрации перед пламенем, через δ_2 — стояние, на которое распространяется тепло. В нашем случае коэффинт диффузии больше коэффициента теплопроводности, поэтому $\delta_1 > \delta_2$, одный для выпуклого пламени эффект больше невыгодного.

Окончательный результат наших рассуждений заключается в том, в бромоводородных смесях с малым содержанием водорода скорость мени увеличивается для выпуклого пламени и уменьшается для вотого.

Какое отношение имеет зависимость скорости пламени от кривизны форме фронта?

Представим себе цилиндрическую трубу, наполненную взрывчатой есью. Плоский фронт, все участки которого распространяются относиьно смеси с одинаковой скоростью, пройдет всю трубу без изменения рмы.

Пусть, однако, малое возмущение нарушило плоскую форму фронта, торый стал изогнутым (рис. 2).

В обычных смесях скорость пламени на вогнутых участках увеличится, выпуклых в сторону распространения участках — понизится. В результе точки AA пойдут вниз быстрее, точки BB отстанут, и кривизна вывняется, фронт снова станет плоским. Плоское пламя оказывается этом случае устойчивым.

Рассмотрим теперь смесь 40% H_2 и 60% Br_2.

В этой смеси с недостатком водорода мы можем ожидать, что выпуклость еличит, а вогнутость уменьшит скорость пламени. В результате элементы амени BB уйдут вперед, AA отстанут, кривизна увеличится еще более, оский фронт оказывается неустойчивым и будет деформироваться, ка не распадется на отдельные участки BBB (рис. 2). Находящаяся промежутках между этими участками смесь AA отдает водород диффуей и становится неспособной к горению, раньше чем ее коснется пламя.

Таково описание и объяснение наблюденных на опыте многообразных рм распространения пламени. В последнем счете появление их мы ъясняем резким различием молекулярных весов реагирующих компонтов.

Различие это в явлениях самовоспламенения сказалось в зависимости плопроводности от состава.

В явлениях распространения пламени различие молекулярных весов дорода и брома сказалось в различии коэффициента диффузии и коэфициента теплопроводности.

За живой интерес к моей работе выражаю большую благодарность ак. Н. Н. Семенову и чл.-корр. АН СССР Я. Б. Зельдовичу.

Выводы

1. Измерены и изучены области распространения пламени в бромоодородных смесях различного состава снизу вверх и сверху вниз в зависимости от состава смеси. Ввиду различного механизма горения и большого различия молекулярных весов компонентов указанные пределы орения различны.

2. Изучена скорость распространения пламени в смесях различного остава брома с водородом.

3. Установлена зависимость скорости распространения пламени от давения, состава и диаметра трубы.

4. Изучено тормозящее действие бромистого водорода на скорость распространения пламени в смесях водорода с бромом.

5. Наблюдено весьма своеобразное расчленение сплошного фрон[illegible] пламени на отдельные самостоятельные части с искривленной повер[illegible]ностью.

6. Дано объяснение наблюденным при распространении пламени сп[illegible]цифическим явлениям.

7. Поставлен и теоретически разобран вопрос об устойчивости пло[illegible]кого фронта пламени.

Государственный университет
им. И. В. Сталина
Тбилиси

Поступила
3.III.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович, Теория горения и детонация газов, Изд-во АН ССС[illegible] 1944; Я. Б. Зельдович, и Н. Н. Семенов, ЖЭТФ, **10**, 1116, 142[illegible] 1940.
2. J. U. White, Journ. Chem. Soc., **121**, 1268, 1922.
3. K. Clusius u. Kutschmidt, Zschr. Elektroch., **42**, 498, 1936.
4. Я. Б. Зельдович и Н. П. Дроздов, Цитировано по монографи[illegible] Я. Б. Зельдовича: Теория горения и детонация газов, АН СССР, 1944.
5. В. И. Кокочашвили, Журн. физ. химии, **23**, 15, 21, 1949.
6. M. Bodenstein u. S. Lind, Zschr. phys. Chem., **57**, 168, 1906.
7. Н. Я. Бубен, Диссертация, Инст. хим. физ. АН СССР, 1940.

ПОЛИМОЛЕКУЛЯРНАЯ АДСОРБЦИЯ НА НЕОДНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

В. И. Левин

Теория адсорбционных и каталитических явлений на неоднородных ерхностях, основанная на применении к анализу этих явлений мето- математической статистики [1 — 4], до сих пор не учитывала процессы орбции в области высоких относительных давлений, где уже нельзя небрегать образованием на поверхности многих слоев адсорбирующего- вещества.

Статистическая теория исходила из уравнения изотермы Лэнгмюра, занного с допущением об образовании на поверхности адсорбента более чем одномолекулярного слоя адсорбтива. Поэтому и урав- ния изотерм адсорбции на неоднородной поверхности, полученные на ове этой предпосылки, применимы лишь в условиях, исключающих азование нескольких слоев.

В настоящей работе сделана попытка при помощи статистического ме- а получить уравнения изотермы, применимые как к мономолекулярной, и к многослойной адсорбции на неоднородной поверхности, обладающей роким и плавным распределением по теплотам адсорбции в первом е.

Наиболее известной теорией, дающей возможность описать одним и тем же внением процесс адсорбции на однородной поверхности в широком интервале осительных давлений, включая области моно- и полимолекулярной адсорбции, яется теория Брунауэра — Теллера [5]. Хотя отправные предпосылки этой теории свободны от возражений, она хорошо описывает опытные данные в области от- ительных давлений $x = p / p_s$ (p — давление сорбтива, p_s — давление насыщен- о пара при данной температуре) от 0,05 — 0,10 до 0,35 — 0,50.

Выше указанных значений x начинает заметно сказываться процесс капилляр- конденсации и уравнение Брунауэра в его простейшей форме не соблюдается. же значений $x = 0{,}05 - 0{,}10$ оно также не соблюдается, так как в этой области более резко проявляется неоднородность поверхности. При малых x опытные чения адсорбции всегда больше, чем требуемые теорией. Связь отклонений в асти малых давлений с неоднородностью поверхности подтверждается непостоян- ом параметров уравнения Брунауэра, вычисленных при различных относитель- х давлениях [6] и непосредственными калориметрическими данными по теплотам орбции [1, 5, 7].

В литературе описан ряд попыток усовершенствования теории, имеющих целью вести последнюю в соответствие с опытными данными в области высоких отно- ельных давлений [8]. Большинство этих попыток связано с постулированием о или иного закона взаимодействия частиц адсорбтива с адсорбентом и друг с том, учитывающего изменение характера этого взаимодействия с изменением орбции.

Единственной известной нам попыткой учесть неоднородность поверхности в рии полимолекулярной адсорбции является работа Мак-Миллана [9], в которой внение изотермы адсорбции представлено в виде суммы двух уравнений Бруна- а, различающихся своими параметрами. Однако суммирования двух изотерм здесь ю недостаточно, так как зависимости дифференциальных теплот адсорбции от ичества адсорбированного вещества, полученные калориметрически [1, 5, 7] и четным путем из экспериментальных данных [1], согласно указывают существование на поверхностях многих твердых тел широких распределений стков по теплотам адсорбции, которые не могут быть сведены к двум типам стков.

Одной из форм написания уравнения Брунауэра для случая адсорбции на однородной поверхности, не осложненной капиллярной конденсацией, является следующее выражение [5]:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cx\,\frac{dy}{dx}}{1+cy}; \quad y = \sum_{i=1}^{n} x^i. \tag{1}$$

В этом выражении v — количество адсорбированного вещества, v_m — количество последнего, отвечающее мономолекулярному покрытию, $x = p/p_s$ — относительное давление адсорбтива в газовой фазе, индекс n показывает предельное число адсорбционных слоев, которое может образоваться в данном адсорбенте. Константа c определяется выражением

$$c = e^{\frac{(Q-Q_K)}{RT}}, \tag{2}$$

где Q — теплота адсорбции в первом слое, Q_K — теплота адсорбции в всех последующих слоях, принимаемая обычно равной теплоте конденсации.

При $n = \infty$, т. е. при неограниченной адсорбции на свободной поверхности, уравнение (1) принимает следующий вид:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{c\,\frac{x}{(1-x)^2}}{1+c\,\frac{x}{1-x}} = \frac{cx}{(1-x)(1-x+cx)}. \tag{3}$$

При ограниченном n получается более сложное выражение:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{cx}{1-x} \cdot \frac{1-(n+1)x^n+nx^{n+1}}{1+(c-1)x-cx^{n+1}}. \tag{4}$$

При малых относительных давлениях (при $p \ll p_s$ и, соответственно $x \ll 1$) эти уравнения приближаются к уравнению Лэнгмюра:

$$\lim_{x\to 0}\frac{v}{v_m} = \frac{cx}{1-cx} = \frac{\left[\exp\frac{(Q-Q_K)}{RT}\right]\frac{p}{p_s}\exp\left(\frac{Q_K}{RT}\right)}{1-\left[\exp\frac{(Q-Q_K)}{RT}\right]\frac{p}{p_s}\exp\left(\frac{Q_K}{RT}\right)} = \frac{\frac{p}{p_{s,0}}\,e^{\frac{Q}{RT}}}{1+\frac{p}{p_{s,0}}\,e^{\frac{Q}{RT}}}, \tag{5}$$

так как

$$p_s = p_{s,0}\,e^{-\frac{Q_K}{RT}}. \tag{6}$$

Напротив, при больших значениях x величина cy становится значительно больше единицы ($cy \gg 1$), и мы получим в этом случае два других предельных уравнения:

$$\lim \frac{v}{v_m} = \frac{1}{1-x} \qquad \text{при } n = \infty \tag{7}$$

$$\lim \frac{v}{v_m} = \frac{1-nx^{n-1}+(n-1)x^n}{(1-x)(1-x^{n-1})} \qquad \text{при } n < \infty. \tag{8}$$

Допустим, что поверхность адсорбента состоит из набора участков, в пределах каждого из которых справедливо уравнение (1), и что распределение этих участков по теплотам адсорбции в первом слое Q характеризуется функцией распределения $\rho(Q)$. Величину теплоты адсорбции в прочих слоях Q_K будем попрежнему считать постоянной и равной теплоте

денсации. При этих допущениях мы можем изобразить изотерму орбции на неоднородной поверхности в виде следующего интеграла:

$$\frac{v}{v_m} = \int\limits_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} \frac{cx\frac{dy}{dx}}{1+cy}\rho(Q)\,dQ. \qquad (9)$$

Для упрощения выражения (9) воспользуемся описанным нами ранее иемом [3]. Применяя теорему о среднем значении, мы можем вынести $\rho(Q^*)$ е Q^* — некоторое среднее значение Q), лежащее между $Q_{\min}$ и $Q_{\max}$, за ік интеграла:

$$\frac{v}{v_m} = \rho(Q^*)\int\limits_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} \frac{cx\frac{dy}{dx}}{1+cy}\,dQ. \qquad (10)$$

Выражение (10) можно, далее, представить в следующем виде:

$$\frac{v}{v_m} = x\frac{d\ln y}{dx}\int\limits_0^y \rho(Q^*)\,dy \int\limits_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} \frac{c(Q)}{[1+c(Q)\,y]^2}\,dQ. \qquad (11)$$

Подинтегральная функция $\frac{c}{(1+cy)^2}$ обладает максимумом в точке $= Q_k - RT\ln y$, по обе стороны от которого она весьма быстро убывает, ремясь к нулю. Поэтому в случае широких и плавных распределений Q мы можем приближенно положить, что среднее значение Q^* совпа-ет с Q_m, отвечающей максимуму функции $\frac{c}{(1+cy)^2}$.

С другой стороны, основываясь также на указанном свойстве этой нкции, мы можем расширить пределы интегрирования по Q до $-\infty$ $+\infty$. При этом интеграл (11) легко вычисляется, и мы получаем вы-жение:

$$\frac{v}{v_m} = x\frac{d\ln y}{dx}\int\limits_0^y \rho(Q_k - RT\ln y)\,dy\int\limits_0^\infty \frac{RT\,dc}{(1+cy)^2} =$$

$$= x\frac{d\ln y}{dx}\int\limits_0^y \rho(Q_k - RT\ln y)\,RT\,d\ln y = x\frac{d\ln y}{dx}\int\limits_{Q^*=Q_k-RT\ln y}^{Q_{\max}} \rho(Q)\,dQ. \qquad (12)$$

з выражения (12) в случае неограниченной адсорбции получается урав-ние:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{1}{1-x}\int\limits_{Q_k - RT\ln\frac{x}{1-x}}^{Q_{\max}} \rho(Q)\,dQ. \qquad (13)$$

ри конечном числе слоев получается уравнение:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{1 - nx^{n-1} + (n-1)\,x^n}{(1-x)(1-x^{n-1})}\int\limits_{Q_k - RT\ln\frac{x-x^n}{1-x}}^{Q_{\max}} \rho(Q)\,dQ. \qquad (14)$$

Рассмотрим предельные случаи. Если равновесное давление p на много еньше, чем давление насыщенного пара p_s, то можно пренебречь вели-

чиной x и ее степенями в сравнении с единицей. В этих условиях (… приближается к уравнению:

$$\frac{v}{v_m} = \int\limits_{Q^* = Q_k - RT \ln y}^{Q_{max}} \rho(Q)\,dQ = \int\limits_{Q^* = Q_k - RT \ln \frac{p}{p_s}}^{Q_{max}} \rho(Q)\,dQ. \quad (…$$

Выражение (15) можно при помощи (6) записать в виде:

$$\frac{v}{v_m} = \int\limits_{Q^* = -RT \ln \frac{p}{p_{s,0}}}^{Q_{max}} \rho(Q)\,dQ, \quad (1…$$

т. е. в виде обычного выражения для изотермы адсорбции на неоднор… ной поверхности, выведенного при условии мономолекулярного покр… тия [1—3].

Когда величина Q^* с ростом давления достигает значения Q_{min}, че… соответствует равенство:

$$y = e^{-\frac{Q_{min} - Q_k}{RT}}, \quad (1…$$

то интеграл $\int\limits_{Q^*}^{Q_{max}} \rho(Q)\,dQ$ при любой функции распределения становит… равным единице [1—3]. При этом изотерма (12) обращается в уравн… ние:

$$\frac{v}{v_m} = x\frac{d \ln y}{dx} \quad (18)$$

или

$$\frac{v}{v_m} = \frac{1}{1-x} \quad \text{при } n = \infty \quad (19)$$

и

$$\frac{v}{v_m} = \frac{1 - nx^{n-1} + (n-1)x^n}{(1-x)(1-x^{n-1})} \quad \text{при } n < \infty. \quad (20)$$

В этих уравнениях отсутствуют параметры, характеризующие адсорб… цию в первом слое. Это значит, что первый адсорбционный слой практи… чески заполнен и дальнейшая адсорбция происходит на поверхности, уже покрытой адсорбтивом. Как и следовало ожидать, уравнения (19) и (20) совпадают с уравнениями (7) и (8), выведенными для однородной поверх… ности.

Определим частные формы изотермы адсорбции, отвечающие двум кон… кретным функциям распределения.

Весьма распространенной зависимостью в области мономолекулярной адсорбции является параболическая изотерма $v \sim Ap^{\gamma}$, которой отвечает показательное распределение по теплотам адсорбции [1—3]

$$\rho(Q) = He^{-\alpha Q}. \quad (21)$$

Подстановка функции (21) в уравнение (12) приводит к изотерме:

$$\frac{v}{v_m} = x\frac{d \ln y}{dx} H \int\limits_{Q_k - RT \ln y}^{Q_{max}} e^{-\alpha Q}\,dQ = \frac{H}{\alpha} e^{-\alpha Q_k} x \frac{d \ln y}{dx} \approx \frac{H}{\alpha} e^{-\alpha Q_k} \frac{d \ln y}{dx} y^{\alpha RT}. \quad (22)$$

я случая **неограниченной адсорбции** ($n=\infty$) при этом получается авнение:

$$\frac{v}{v_m}=\frac{H}{\alpha}e^{-\alpha Q_к}\frac{1}{1-x}\left(\frac{x}{1-x}\right)^{\alpha RT}. \tag{23}$$

случае же адсорбции, ограниченной n слоями, получается следующее авнение:

$$\frac{v}{v_m}=\frac{H}{\alpha}e^{-\alpha Q_к}\frac{1-nx^{n-1}+(n-1)x^n}{(1-x)(1-x^{n-1})}\left(\frac{x-x^n}{1-x}\right)^{\alpha RT}. \tag{24}$$

В области малых относительных давлений ($x\ll 1$) уравнения (23) и) приближаются к выражению:

$$\frac{v}{v_m}=\frac{H}{\alpha}e^{-\alpha Q_к}x^{\alpha RT}=\frac{H}{\alpha}e^{-\alpha Q_к}\frac{p^{\alpha RT}}{p_s^{\alpha RT}}=Ap^{\gamma}, \tag{25}$$

впадающему с параболической изотермой.

Таким образом уравнение (23), выражающее изотерму полимолекуляр-й адсорбции на неоднородной поверхности, при малых значениях x, и которых образованием нескольких слоей адсорбированного вещества жно пренебречь, обращается в обычную изотерму адсорбции на неодно-дной поверхности, выведенную в предположении мономолекулярности сорбционного слоя.

Для линейной функции распределения по теплотам адсорбции [1—3]:

$$\rho(Q)=H(Q_{max}-Q) \tag{26}$$

авнения (13) и (14) дают следующие изотермы:

$$\frac{v}{v_m}=\frac{H}{2}\cdot\frac{1}{1-x}\left[Q_{max}-Q_к+RT\ln\frac{x}{1-x}\right]^2 \quad \text{при } n=\infty \tag{27}$$

$$=\frac{H}{2}\frac{1-nx^{n-1}+(n-1)x^n}{(1-x)(1-x^{n-1})}\left[Q_{max}-Q_к+RT\ln\frac{x-x^n}{1-x}\right]^2 \quad \text{при } n<\infty. \tag{28}$$

При $x\ll 1$ эти выражения обращаются в изотерму

$$\frac{v}{v_m}=\frac{H}{2}\left[Q_{max}-Q_к+RT\ln\frac{p}{p_s}\right]^2=[A+B\ln p]^2, \tag{29}$$

рактерную для распределения (26) при мономолекулярной адсорб-ии [1—3].

Выводы

1. На основе уравнения полимолекулярной адсорбции Брунауэра вы-дено общее уравнение изотермы адсорбции на неоднородной поверхности произвольной функцией распределения участков поверхности по тепло-м адсорбции. Это уравнение применимо как при малых относительных влениях (в области практически мономолекулярной адсорбции), так и в ласти многослойной адсорбции до начала капиллярной конденсации.

2. При малых относительных давлениях ($x\ll 1$) выведенное уравнение отермы обращается в обычные изотермы адсорбции на неоднородной верхности, характерные для мономолекулярной адсорбции.

3. После заполнения первого адсорбционного слоя неоднородность по-рхности перестает сказываться, и для всех функций распределения лучается одно и то же уравнение изотермы, совпадающее с уравнением изотермы на однородной поверхности.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
8. III. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхност , Изд-во АН СССР, Москва, 1948.
2. В. И. Левин, Успехи химии, **17**, 174, 1948.
3. В. И. Левин, Сборник, Проблемы кинетики и катализа, вып. VII, стр. 2(
4. М. И. Темкин, С. Л. Кипсрман, Журн. физ. химии, **21**, 92, 194
5. С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, Перев. под ред. акад. М. М. Ду(-нина, И Л, Москва, 1948.
6. M. H. Armbruster, Journ. Amer. Chem. Soc., **64**, 2545, 1942; M. H. Armbruster, J. B. Austin, ibid., **66**, 159, 1944.
7. W. D. Harkins, J. E. Boyd, Journ. Amer. Chem. Soc., **64**, 1145, 194 ; W. D. Harkins, G. Jura, Journ. Amer. Chem. Soc., 66, 919, 1944.
8. M. A. Cook, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 2925, 1948; G. Halsey, Jour. Chem. Phys., **16**, 931, 1948.
9. W. G. McMillan, Journ. Chem. Phys., **15**, 390, 1947.

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ РТУТИ КИСЛОРОДОМ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

И. А. Багоцкая

В прежних работах [1] для ряда случаев было показано, что растворение металлов днородной поверхностью в растворах электролитов происходит по электрохимичемy механизму: а именно, на поверхности металла одновременно протекает нельхо электрохимических реакций, скорость каждой из которых непосредственно зависит от одновременного протекания другой реакции и определяется разтью потенциалов, устанавливающейся на границе металла с раствором. Последя может быть вычислена из условия постоянства числа зарядов на поверхности галла.

К такому случаю растворения металлов относится, в частности, разложение амальл щелочных металлов водой [2]. При рассмотрении этого процесса необходимо итывать три реакции:

$$H^+ + e \rightarrow H, \qquad (1)$$

$$Me \rightleftarrows Me^+ + e. \qquad (2) \text{ и } (3)$$

к как перенапряжение водорода на амальгаме велико, то можно предположить, что эрости (2) и (3) реакций по сравнению со скоростью (1) рекации велики. Потенциал, танавливающийся на электроде, определяется концентрацией металла в амальгаме ионов металла в растворе у поверхности электрода, т. е. может быть вычислен по рмуле Нернста. При этом скорость выделения водорода, равная наблюдаемой скости растворения металла, являющейся разностью скоростей (2) и (3) реакций, мот быть определена по формуле Тафеля.

Представлялось интересным рассмотреть с этой точки зрения механизм астворения металлов в растворах электролитов в атмосфере кислорода. качестве металла с однородной поверхностью мы выбрали ртуть. Электюлитом служила 2 N H_2SO_4. Следуя вышеприведенной схеме, механизм астворения ртути можно представить в виде трех сопряженных электюхимических реакций:

$$O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O_2, \qquad (4)$$

$$Me \rightleftarrows Me^+ + e. \qquad (2) \text{ и } (3)$$

В результате в растворе должны были бы получиться эквивалентные элличества ионов ртути и перекиси водорода.

Образование перекиси водорода при окислении металлов уже описывалось в литеатуре; согласно Шенбейну [3], при окислении амальгамы свинца в присутствии $_2SO_4$ образуются эквивалентные количества $PbSO_4$ и H_2O_2. Кольтгоф и Миллер [4] ри рассмотрении полярограмм, снятых в растворах, содержащих кислород, также ринимали, что при окислении ртути образуется перекись водорода как результат ютекания двух электрохимических реакций. Вывод этот, однако, не был подтвержден и аналитическими, ни кинетическими измерениями.

Кинетика восстановления кислорода в перекись водорода была изучена Н. Д. Тоашовым [5], А. И. Красильщиковым [6], З. А. Иофа, Е. И. Андреевой и А. Б. Шимелевичем [7]. Названные авторы показали, что эта реакция протекает со значительым перенапряжением, выражаемым формулой Тафеля с коэфициентом b, несколько ольшим $\frac{2RT}{F}$, а именно 0,130—0,140 (при использовании десятичных логарифмов), что стадией, определяющей скорость (4) реакции является одноэлектронный переход образованием иона O_2' или молекулы HO_2:

$$O_2 + e \rightarrow O_2',$$

$$O_2 + H' + e \rightarrow HO_2.$$

Было важно выбрать условия опыта такими, чтобы скорость восстанов-ления кислорода в перекись водорода была бы достаточно мала, и можно было бы не учитывать скорости подачи кислорода к поверхности электрода. В противном случае кинетика реакции (4) и, следовательно, всего процесса будет определяться диффузией кислорода, и полученные результаты не позволят сделать вывод о механизме растворения. Как показали наши измерения, при использовании серной кислоты в качестве электролита это условие выполняется.

Ионизация атомов ртути и разряд ее ионов происходят сравнительно быстро, поэтому, как и в случае разложения амальгам водой, потенциал, устанавливающийся на ртутном электроде, определяется концентрацией ионов ртути в растворе у поверхности электрода, т. е. формулой Нернста, а скорость наблюдаемого растворения ртути, равная разности скоростей (2) и (3) реакций, скоростью реакции восстановления кислорода в пере-кись при потенциале ртутного электрода.

Наряду с вышеописанным электрохимическим механизмом окисления ртути молекулярным кислородом в растворе электролита можно было бы представить себе чисто химический механизм: молекулярный кислород реагирует со ртутью на ее поверхности с образованием окиси или пере-киси ртути с последующим растворением последней в кислоте.

Траубе [8] дает несколько иную схему окисления:

$$Zn + \begin{matrix} HO - \\ HO - \end{matrix} \boxed{\begin{matrix} HO \\ \\ HO \end{matrix}} \rightarrow Zn(OH)_2 + H_2O_2.$$

Как в первом, так и втором случае скорость реакции не должна зависеть от потенциала электрода.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в приборе, изображенном на рис. 1. Прибор состоял из основ-ной ячейки *В*, в которой проводились измерения как поляризационных кривых, так и скорости саморастворения ртути, и резервуара ртути *А*. Ртутный резервуар *А* на дне своем имел небольшой внутренний впай, погруженный своим отверстием в ртуть. Аналогичное устройство имелось и на дне ячейки *В*. Это устройство предохраняло от внесения в ячейку загрязнений, находящихся на поверхности ртути. Ртутный электрод *Е*, находящийся на дне сосуда *В*, поляризовался относительно вспомогательного элек-трода E_1, а потенциал электрода измерялся относительно электрода E_2. Поверхность электрода *Е* равнялась 7,1 см².

Ртуть, налитая на дно ячейки *В*, из резервуара *А* заливалась раствором 2 *N* H_2SO_4 от 15 до 20 см³. Сифоны наполнялись раствором предварительно. После того как ячей-ка *В* была залита ртутью и раствором, через раствор в течение 18—20 час. проду-вался водород из электролизера, предварительно очищенный прохождением через пал-ладиевый катализатор и раствор плюмбита натрия и высушенный над хлористым кальцием. Ртутный электрод при этом катодно поляризовался током $1,4—2,1 \cdot 10^{-5}$ А/см². После этого ртуть на дне ячейки *В* менялась путем вывода прежней отсасыванием через трубку *Б* и заливки новой из резервуара *А*. Вновь налитая ртуть катодно поляризо-валась в течение 2 час. в атмосфере водорода при прежней плотности тока. После этого продувание водорода через раствор прекращалось, и раствор насыщался кислородом, полученным электролитически и очищенным пропусканием через раствор перман-ганата калия и высушенным над хлористым кальцием. Ртуть при этом про-должала катодно поляризоваться при прежней плотности тока. Спустя 20 мин. снималась кривая зависимости потенциала ртутного электрода от плотности наложенного тока. Во время снятия кривой кислород непрерывно продувался через раствор. Было установлено, что после очистки раствора и электрода вышеопи-санным методом потенциал электрода устойчив и удерживается без изменения длитель-ное время при плотности тока, $1,4 \cdot 10^{-5}$ А/см². Если электрод оставить под большей плотностью тока, то потенциал электрода будет сдвигаться в отрицательную сторону тем быстрее, чем выше плотность тока, так как наступает концентрационная поляри-зация по кислороду. Выдерживание электрода при плотностях тока ниже $1,4 \cdot 10^{-5}$ А/см² ведет к сдвигу потенциала в положительную сторону и тем сильнее, чем ниже плот-ность тока, что связано, вероятно, с накоплением ионов ртути в растворе. Учитывая выше сказанное, снятие поляризационных кривых проводилось следующим образом: измерялся потенциал ртути при $i = 1,4 \cdot 10^{-5}$ А/см², затем при какой-либо другой плот-

...и тока, после этого опять при $i = 1.4 \cdot 10^{-5}$ А/см². Если потенциал оказывался ...ким, то вновь быстро измерялся потенциал при выбранной плотности тока. Когда ...ения потенциала при ряде последующих измерений при одной и той же плотности ...оказывались совпадающими, то мы переходили к следующей плотности тока. ...тность тока менялась от 7,05 · ...⁶ до $2{,}82 \cdot 10^{-5}$ А/см². Увели... диапазон изменения плотно... тока не удавалось, так как ... больших плотностях тока в ...кой форме наблюдалась кон...трационная поляризация по ...породу, а при более низких ...тностях тока — растворение ...ти. Было обнаружено, что пре...щение прохождения пузырь... кислорода через раствор в ...ние 2—3 сек. ведет к смеще... потенциала электрода в от...ательную сторону.

Если не производить катодного ...оляризовывания раствора в ат...фере водорода, а сразу снимать ...яризационную кривую, то вся ...вая оказывается на 18 mV ...инутой в сторону отрицатель... потенциалов, т. е. скорость ...тановления кислорода убы...т. При этом наклон кривой ...зывается несколько меньше. ...овление поверхности ртутного ...ктрода также приводит к сдви... кривой в сторону отрицатель... потенциалов.

При соблюдении всех выше...санных методов очистки рас...ра и подготовки электрода ...ные измерений довольно хо...рошо воспроизводятся.

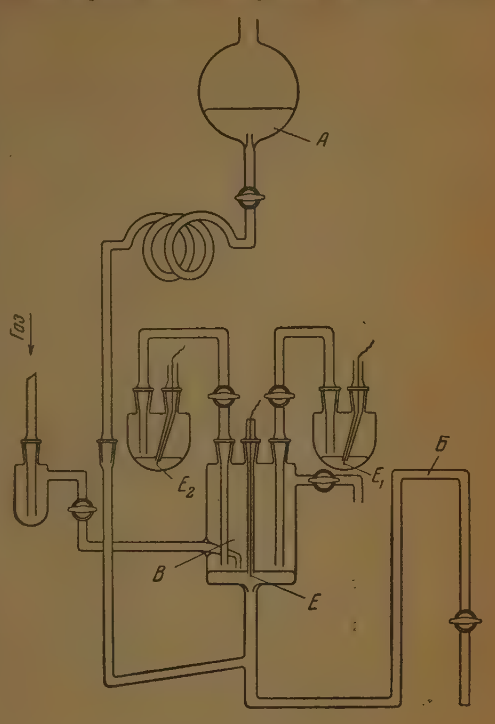


Рис. 1

В опытах по определе...ю скорости самораствор...я ртути подготовка рас...ра и электрода также проводилась вышеописанным методом. После ...ыщения раствора кислородом при одновременной катодной поляри...ции электрода током $1{,}4 \cdot 10^{-5}$ А/см² для предотвращения растворения ...ти поляризация электрода прекращалась, при этом засекалось время ...измерялся потенциал. Опыт обычно продолжался 6—8 час. В первый ...иод течения опыта потенциал электрода измерялся через каждые ...—30 мин., а затем значительно реже, приблизительно через 60 мин., ... как потенциал электрода со временем изменялся все меньше и меньше.

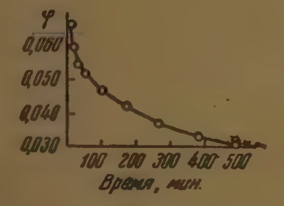


Рис. 2. Изменение потенциала ртути со временем в исходном растворе $2N\,H_2SO_4$

Из полученных данных строилась кривая зависимости потенциала ...творяющегося ртутного электрода от времени (рис. 2). После оконча...я опыта раствор отделялся от ртути и подвергался полярографическому ...ализу. Время окончания опыта точно фиксировалось. Прекращение

прохождения кислорода через раствор, особенно в первый период течени опыта, влекло за собой сдвиг потенциала в положительную сторону, ч связано с накоплением ионов ртути, перешедших в раствор, у поверхнос электрода из-за медленности диффузии в объем раствора. Перемешиван раствора пузырьками кислорода вновь сдвигало потенциал электрод в отрицательную сторону. Подготовка раствора и электрода к опы вышеописанным способом позволяла нам иметь одни и те же условия в оп тах по определению скорости восстановления кислорода в зависимос от потенциала и в опытах по скорости саморастворения ртути. Одна отсюда не следует, что такая методика является оптимальной для опр деления скорости восстановления кислорода.

Для измерения скорости саморастворения ртути при более положител ных потенциалах мы предварительно вводили в раствор некоторое заран рассчитанное количество ионов одновалентной ртути путем анодного ра творения. Заметного накопления ионов Hg_2^{++} за счет саморастворения з время анодной поляризации не происходило, так как потенциал электрод с первого же момента поляризации сдвигался в положительную сторон и саморастворение за такой короткий интервал времени можно было н учитывать. В таких растворах потенциал ртути был на 50—60 mV пол жительнее, чем в исходном чистом растворе 2 N H_2SO_4, скорость сам растворения значительно ниже, и изменение потенциала электрода прои ходит значительно медленнее. Поэтому потенциал электрода измерял через 4—5 и большее число часов, а сам опыт длился 2—3 суток. Опыт п казал, что ионы ртути в сифоны практически не попадали.

Для приготовления растворов использовались дважды перегнанна вода и дважды перегнанная серная кислота. Ртуть тщательно очищала пропусканием через колонку с подкисленным раствором азотнокисл закиси ртути и дистиллированную воду. Электродом сравнения всег служила ртуть в 2 N H_2SO_4 насыщенной Hg_2SO_4.

Прибор помещался в водяной термостат с температурой 27,5°—28° С Концентрация ионов ртути, появившихся в растворе в результате реакци саморастворения ртути, определялась нами полярографически. Площадк предельного тока восстановления перекиси водорода нам не всегда уд валось получить, так как наличие в растворе малейших загрязнени вносимых пропускаемым газом, способствовало началу восстановлени водорода; таким образом на предельный ток восстановления перекис водорода накладывалось начало волны восстановления водорода.

Так как коэффициент диффузии ионов ртути в растворе 2 N H_2SO неизвестен, то мы предварительно готовили путем анодного растворени раствор известной концентрации ионов ртути и снимали его полярограмму Полярографическая кривая, снятая в таком растворе, изображена на рис. (кривая *1*). По концентрации ионов ртути в растворе и предельному ток восстановления ионов ртути, вычислялся коэффициент в формуле Ильк вича, связывающий предельный ток и концентрацию восстанавливающег ся вещества. За значение предельного тока брался ток при наложенно напряжении на капельный ртутный электрод, равном 0,4 V.

Вычисление концентрации перекиси водорода, образующейся в резул тате растворения ртути, по полярограмме приводит к большой относител ной ошибке из-за отсутствия четкой площадки предельного тока восст новления перекиси водорода. Поэтому мы с целью доказательства экв валентного образования в результате реакции ионов ртути и перекис водорода готовили синтетические растворы с эквивалентным содержание ионов ртути и перекиси водорода и снимали полярограммы. На рис. приведена полярограмма в $1{,}35 \cdot 10^{-4}$ M растворе Hg_2SO_4 в 2 N H_2SO (кривая *1*), $1{,}35 \cdot 10^{-4}$ M растворе перекиси водорода (кривая *2*) и в раствор содержащем $1{,}35 \cdot 10^{-4}$ M Hg_2SO_4 и $1{,}35 \cdot 10^{-4}$ M H_2O_2 (кривая *3*), кружкам изображена полярограмма раствора после опыта (кривая *4*). Опыты п саморастворению ртути в данном случае велись без предварительной по

овки раствора и электрода, так как нам было важно установить только тношение между предельным током восстановления Hg_2^{++} и H_2O_2. оводя опыты таким образом, мы избегали накопления в растворе H_2O_2, ізанного с катодной поляризацией электрода в атмосфере кислорода. эпадение полярограмм, снятых в растворах после опыта и синтетически иготовленных, вполне удовлетворительное и может служить доказаіьством образования H_2O_2 в результате реакции в количестве, эквивалентм количеству ионов ртути, перешедших в раствор. Небольшой максимум эбласти электрокапиллярного нуля, выступающий на кривых *1* и *2*,

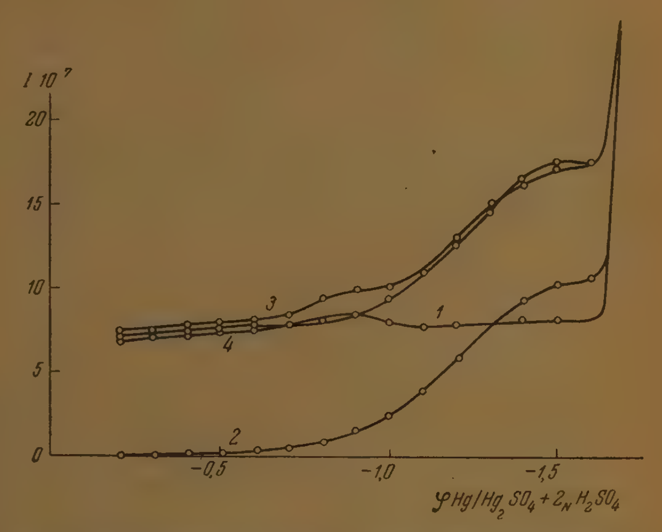


Рис. 3. Полярограммы растворов: *1*—$1{,}35 \cdot 10^{-4}$ *M* Hg_2SO_4 +2*N* H_2SO_4, *2* — $1{,}35 \cdot 10^{-4}$*M* H_2O_2 + 2*N* H_2SO_4; *3* — $1{,}35 \cdot 10^{-4}$*M* Hg_2SO_4 + $1{,}35 \cdot 10^{-4}$*M* H_2O_2+2*N* H_2SO_4; *4* — раствора, в котором происходило саморастворение ртути

зляется максимумом второго рода, связанным с вытекательным движением ґути в капле. Отсутствие максимума на кривой *4* объясняется тем, что в аствор, в котором проводились опыты по саморастворению ртути, пропускаемым длительное время газом невольно вносятся загрязнения, которые незначительном количестве подавляют максимумы II рода. Специальым опытом было показано, что перекись водорода не реагирует с ионами дновалентной ртути. Для этого готовились два раствора, один из которых эдержал ионы ртути известной концентрации, а другой — эквивалентую концентрацию перекиси водорода. После этого равные объемы расворов смешивались. Снятая полярограмма показала, что концентрация дновалентных ионов ртути в растворе стала ровно в два раза ниже, ак и следовало ожидать, из-за разбавления. В случае окисления одноалентных ионов в двувалентные предельный ток при смешении остался ы неизменным.

Для проверки того, разлагается ли часть перекиси водорода в результате стояния раствора, мы снимали полярограмму непосредственно после риготовления раствора с эквивалентным содержанием Hg_2^{++} и H_2O_2 и пустя двое суток; заметного изменения концентрации H_2O_2 в растворе е было обнаружено. Во всех случаях полярографического анализа учиывался ток заряжения.

Результаты измерения зависимости потенциала покоящегося ртут-

ного электрода от плотности наложенного тока для реакции восстановл-ния кислорода приведены в табл. 1 и на рис. 4.

Таблица 1

i А/см²	φ
$7{,}05 \cdot 10^{-6}$	—0,159
$1{,}05 \cdot 10^{-5}$	—0,183
$1{,}41 \cdot 10^{-5}$	—0,201
$2{,}11 \cdot 10^{-5}$	—0,226
$2{,}82 \cdot 10^{-5}$	—0,245

Из приведенных данных следует, что для реакции восстановлени кислорода существует линейная зависимость между потенциалом электрод и логарифмом плотности наложенного тока. Угол наклона прямой ока зался равным 0,142.

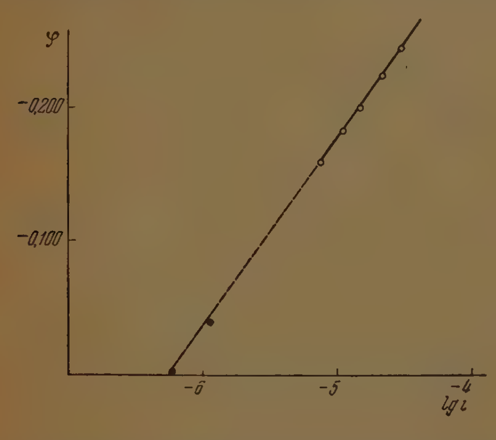


Рис. 4. Поляризационная кривая восстановления O_2 в $2N\ H_2SO_4$; сплошными кружками обозначены логарифмы, определенной на опыте плотности тока саморастворения ртути

Определив полярографически концентрацию ионов ртути в растворе после проведения опыта по саморастворению ртути, мы, зная объем рас твора, которым был залит ртутный электрод, поверхность электрода и вре мя течения опыта, вычисляли среднюю скорость растворения ртути $\bar{i}_{H}$ и сравнивали ее со средней скоростью восстановления кислорода $\bar{i}_{O}$ на растворявшемся ртутном электроде. Для вычисления последней ве личины кривая зависимости потенциала растворяющегося ртутного элек трода от времени (рис. 2) делилась на n участков по времени таким обра зом, что в течение каждого отрезка времени изменение потенциала не пре вышало 3—4 mV. На кривой зависимости потенциала от логарифма плот ности тока (рис. 4) находилась скорость восстановления кислорода $\dot{i}^{k}_{O_2}$, соответствующая среднему потенциалу электрода φ_k за данный k-й про межуток времени t_k, а затем и общее количество восстановившегося кислорода $\dot{i}^{k}_{O_2}\, t_k$ за это время на 1 см² поверхности электрода. Сум мированием количеств восстановившегося кислорода за все n про межутков времени было найдено общее количество восстановившегося кислорода $\sum\limits_{k=1}^{k=n} \dot{i}^{k}_{O_2} t_k$.

Делением этой величины на время течения опыта мы получили среднюю орость восстановления кислорода $\bar{i}_{O_2}$. Результаты измерений и расчета скорости самарастворения ртути приведены в табл. 2.

Таблица 2

Интервалы изменения потенциала электрода за время опыта	$\bar{i}_{O_2}\cdot 10^7$ кул./см² сек.	$\bar{i}_{Hg}\cdot 10^7$, кул./см² сек.	$\frac{\bar{i}_{Hg}}{\bar{i}_{O_2}}$
0,064—0,037	$11{,}7\cdot 10^{-7}$	11,1	0,95
0,060—0,030	9,6	10,7	1,11
0,067—0,031	10,0	12,0	1,20
0,053—0,030	9,5	10,2	1,07
0,063—0,033	11,7	11,7	1,00
Среднее . . .	10,5	11,2	1,07
0,007—0,001	5,5	4,9	0,89
0,011—0,004	5,9	6,9	1,16
Среднее . . .	5,7	5,9	1,03

Из таблицы следует, что средние значения скорости саморастворения ути и восстановления кислорода на растворяющемся ртутном электроде ьма близки и зависят от потенциала электрода; при этом как первая, и вторая величины по мере сдвига потенциала в положительную стону убывают.

Полученные результаты по скорости саморастворения ртути графи-ки удобно изобразить следующим образом: на кривой зависимости генциала от логарифма плотности тока для восстановления кислорода среднему значению скорости восстановления кислорода на растворяю-мся ртутном электроде, вычисленному вышеописанным способом, можно йти средний потенциал ртути за время ее растворения, а затем отнести гарифм среднего значения определенной на опыте скорости самораство-ния ртути с 1 см² поверхности $\bar{i}_{Hg}$ к этому потенциалу. Такие точки изо-ажены на рис. 4 сплошными кружками и практически попадают на про-лжение поляризационной кривой.

Таким образом было показано, что на основании кинетических законо-рностей, установленных для реакции электровосстановления кислорода ляризационными измерениями на ртутном электроде в условиях, когда реакция является единственной, можно определить скорость растворе-я ртути и образования перекиси водорода при потенциале самораство-ния ртути. Если бы мы задали определенный режим размешивания, то начение потенциала саморастворения могло бы быть вычислено из урав-ния реакции (4) и нормального потенциала электрода.

Действительно, из сформулированных выше положений следуют два отношения:

$$i_{O_2} = k_1 [O_2] e^{-\frac{\alpha\varphi F}{RT}}. \tag{5}$$

$$\varphi = (\varphi_0)^{*}_{Hg_2^{++}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_{Hg_2^{++}}}{(i_d)_{Hg_2^{++}}}, \tag{6}$$

* Величину $\varphi_{0_{Hg_2^{++}}}$ при этом нужно относить к суммарному содержанию грамм-а ртути в литре раствора независимо от того, в каком виде ртуть находится в рас-ре.

где $[O_2]$ — концентрация кислорода в растворе, $i_{Hg_2^{++}}$ — наблюдаемый то[к] растворения ртути, равный разности между скоростью образования ион[ов] ртути и их разрядом, $(i_d)_{Hg_2^{++}}$ — ток диффузии ртути при условии, что ко[н]центрация ртути в растворе равняется нулю, а концентрация у повер[х]ности электрода — единице. Величина $(i_d)_{Hg_2^{++}}$ зависит, очевидно, от р[е]жима размешивания. Из уравнений (5) и (6) получается для стациона[р]ного значения потенциала саморастворения φ_s, при котором $i_{O_2} = i_{H[g_2^{++}]}$

$$\varphi_s = \varphi_0 + \frac{RT}{F(2+\alpha)} \ln \frac{k_1' [O_2]}{(i_d)_{Hg_2^{++}}}, \qquad (7)$$

где

$$k_1' = k_1 e^{-\frac{\alpha\varphi_0 F}{RT}}.$$

Уравнение (7) определяет зависимость потенциала φ_s от концентраци[и] кислорода $[O_2]$, величины $(i_d)_{Hg_2^{++}}$, т. е. иначе говоря, режима размеш[и]вания и φ_0. Последняя величина, в свою очередь, зависит от комплекс[о]образования в растворе и при увеличении прочности образующихся ко[м]плексов сдвигается к отрицательным значениям. Из уравнения (7) следуе[т], что потенциал φ_s смещается в положительную сторону при увеличени[и] $[O_2]$ и в отрицательную при увеличении интенсивности размешиван[ия] (увеличение $(i_d)_{Hg_2^{++}}$) и прочности образующихся в растворе комплексо[в]. Заметим, что уравнение (5), а следовательно, и (7) правильны только пр[и] отсутствии концентрационной поляризации по кислороду. Нетрудно п[о]казать, что в том случае, когда скорость реакции определяется скорость[ю] диффузии кислорода, вместо уравнения (7) имеет место соотношение

$$\varphi_s = \varphi_0 + \frac{RT}{2F} \ln [O_2] + \frac{RT}{2F} \ln \frac{(i_d)_{O_2}}{(i_d)_{Hg_2^{++}}},$$

где $(i_d)_{O_2}$ — предельный ток диффузии кислорода.

Выражаю искреннюю благодарность акад. А. Н. Фрумкину за цен[ные] ные указания и советы при выполнении настоящей работы.

Выводы

Показано, что растворение ртути в 2 N H_2SO_4 в атмосфере кислород[а] сопровождается образованием эквивалентного количества перекиси в[о]дорода. Скорость растворения ртути зависит от потенциала электрода [и] может быть определена на основании кинетических закономерносте[й], установленных для реакции электровосстановления кислорода поляр[и]зационными измерениями на ртутном электроде в условиях, когда э[та] реакция является единственной. Таким образом растворение ртути [в] 2 N H_2SO_4 в атмосфере кислорода протекает по электрохимическом[у] механизму.

Академия Наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
21.III.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, АН ССС[Р], 1940, стр. 5; Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. х[и]мии, 15, 346, 1941.
2. З. А. Иофа и З. Б. Печковская, ДАН СССР, 59, 265, 1948; З. А. Иоф[а] и О. Л. Капцан, Труды 2-й Всесоюзной конференции по электрохимии, Ки[ев], 1949, стр. 124.
3. Schönbein, Journ. prakt. Chem., 71, 285; 78, 63; 79, 65.

. M. Kolthoff a. C. S. Miller, Journ. Amer. Chem. Soc., **62**, 2171, 940.
I. Д. Томашов, Корровия металлов с кислородной деполяризацией, Изд. \Н СССР, М.— Л., 1947.
\. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, **18**, 537, 1944; **20**, 1187, 1946; **1**, 849, 1947; Сборн. работ по физ. химии, 403, 1947; А. И. Красильщиков В. А. Андреева, Журн. физ. химии, **20**, 1199, 1946. И. Д. Нефедова : А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, **21**, 855, 1947.
. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич и Е. П. Андреева, Журн. физ. имии, **7**, 828, 1949.
Traube, Ber. Deutsch. chem. Gesellsch., **26**, 1474, 1893; **18**, 1894, 1885.

КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОГО ГИДРОЛИЗА ПОЛИАМИДНЫХ ВОЛОКОН В КИСЛОЙ СРЕДЕ

*Е. К. Манкаш и А. Б. Пакшвер**

Несмотря на то что поведение многочисленных классов высокополи меров (целлюлоза, полиамиды, полиэфиры) при обработке кислотами име большое практическое значение, так как различные природные и иску ственные волокна (среди них хлопок, шерсть, натуральный шелк, виско ный шелк) разрушаются кислотами, этот вопрос не был достаточно иссл дован и кинетика процесса гидролиза высокополимеров остается до н стоящего времени недостаточно изученной.

Известно, что эфирные (кислородные, амидные и другие) связи легн разрываются в водной среде в присутствии гидроксоний-ионов. Реакци идет по схеме:

$$—R—CO—NH—R_1— + H_2O \rightleftarrows —R—COOH + NH_2—R_1— \quad ($$

$$—R—CO—O—R_1— + H_2O \rightleftarrows —R—COOH + HO—R_1— \quad ($$

$$—R—O—R_1— + H_2O \rightleftarrows —R—OH + HO—R_1— \quad ($$

Разрывом цепевидных молекул при обработке водными растворами кислот объя няется потеря крепости шелка, шерсти, целлюлозных волокон. При повышенной те пературе в кислой среде этот же процесс имеет место в гидролизной промышленнос при получении сахаров и спирта из целлюлозы.

Процесс кислотного гидролиза высокополимерных веществ может происходи в гомогенной среде (в растворе) или в гетерогенных условиях, когда волокна подве гаются гидролитическому расщеплению, не теряя своего волокнистого состояния.

Наибольшее число работ было посвящено исследованию гетерогенного кисло ного гидролиза целлюлозы в виде волокон или волокнистой массы. Среди этих раб необходимо, в первую очередь, упомянуть работы В. И. Шаркова [1], который прив многочисленные данные, подтверждающие, что гидролиз целлюлозы как в гомогенно так и в гетерогенной среде происходит в присутствии большого избытка воды по ур нениям мономолекулярных реакций. Правда, при гидролизе целлюлозы в гетерогенн условиях, по данным В. И. Шаркова, постоянство константы скорости гидролиза со ветствующей мономолекулярной реакции устанавливается не сразу, так как в перв период гидролиз протекает значительно скорее. Это же наблюдение дало повод Нико сону [2], Фрилетту и Марку [3] и другим исследователям сделать вывод о том, что стру тура целлюлозных волокон неоднородна и что наряду с основной, трудно гидро зуемой частью в целлюлозе существует некоторое количество другого, легче гидро зуемого вещества. При этом без достаточного основания было принято, что тру гидролизуемое вещество состоит из кристаллической целлюлозы, а легко гидролиз мое вещество — из аморфной целлюлозы. Этот принципиальный вывод о кристалл ности целлюлозы был сделан названными авторами на основании кинетических исс дований процесса гидролиза целлюлозных волокон в кислой среде. Поскольку э вывод противоречит многочисленным исследованиям советских химиков (В. А. Кар и Д. И. Лейпунская [4], В. А. Каргин и Н. В. Михайлов [5], В. А. Каргин и Г. Л. Слон ский [6], В. А. Каргин и П. В. Козлов [7] и другие), нам казалось желательным подр нее исследовать процесс гидролиза высокополимеров с кинетической точки зрен При этом мы отказались от исследования целлюлозных волокон, так как химичес строение целлюлозы весьма сложно. В качестве объекта исследования были взя синтетические полиамидные волокна, строение которых значительно проще и для торых одновременное наличие в волокне кристаллической и аморфной фазы оч мало вероятно.

* В экспериментальной работе участвовала А. И. Куконкова.

Одновременно мы вновь пересчитали экспериментальные данные Никерсона о ролизе целлюлозных волокон, используя закономерности, найденные нами для иамидных волокон.

Гидролиз полиамидных волокон (шерсть, натуральный шелк, синтетические во-на) в кислой среде был подвергнут недавно изучению со стороны Элёда и Фрелиха но эти авторы не пошли далее определения количества кислоты, связанной конце-ии группами в момент разрыва амидных связей по схеме (1). Таким образом нам шлось заново подойти к изучению процесса гидролиза высокополимеров, применив этой цели общие кинетические уравнения. Применение обычных кинетических внений первого порядка не могло дать положительных результатов, так как здесь имеем реакцию, идущую в гетерогенной среде и с наличием диффузионных цессов.

Для описания кинетики мономолекулярных реакций, протекающих етерогенной среде с торможением, вызываемым адсорбционными про-сами на катализаторе, А. В. Фростом [9] было выведено уравнение, зволяющее характеризовать скорость реакции и ее температурный эффициент.

Аналогичное уравнение для гетерогенных реакций, в которых значи-ьную роль играют диффузионные процессы, было предложено Б. В. Дроз-ым и А. Л. Ротиняном [10] применительно к процессам выщелачивания, мывки и обжига пористых материалов. В приведенном виде это урав-ие имеет вид:

$$\frac{1}{t}\ln\frac{a}{a-x}=\alpha+\beta'\frac{x}{t}, \qquad (4)$$

левая часть представляет собой выражение константы скорости реак-и первого порядка, коэффициент α характеризует скорость данной реак-и, а β' является коэффициентом торможения, вызываемого диффузией гентов через поверхностный слой материалов. Если количество пре-щенного вещества x выражено в долях единицы, и m — число г-молей рдого вещества на 1 г-моль реагента, то $m\beta'=\beta$, и уравнение (4) имет вид:

$$\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-x}=\alpha+\beta\frac{x}{t}. \qquad (5)$$

Константы α и β находятся в зависимости от величины коэффициента ффузии. Когда коэффициент диффузии D стремится к бесконечности $\to\infty$), то β стремится к нулю ($\beta\to 0$) и α стремится к константе первого рядка ($\alpha\to k_1$), т. е. уравнение (5) принимает вид обычного уравнения рвого порядка. В этом случае скорость диффузии значительно преобла-т над скоростью реакции, и кинетика определяется химической реак-ей.

В обратном случае, когда скорость диффузии мала по сравнению со оростью реакции, кинетика определяется диффузией. Тогда пределом, которому стремится β, является величина, обратная начальной концен-ации: $\beta'\to 1$; $\beta\to m$; $D\to 0$ и $\alpha\to kD$. Реакция вообще не идет дальше верхностного слоя.

Разделив α на β, мы получим величину, пропорциональную коэффи-енту диффузии для данной реакции:

$$\frac{\alpha}{\beta}=k'D=\gamma; \qquad (6)$$

сь $k'=\frac{BS\mu}{v}$, где B — количество реагента в единице объема твердой зы, S — поверхность раздела фаз, v — объем реагента, μ — переходный эффициент от поверхностной к объемной концентрации.

Уравнение (5) в координатах $\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-x}$ и $\frac{x}{t}$ представляет прямую ли-ю, тангенс угла наклона которой к оси абсцисс дает величину β, а

отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат от O, соответству
величине α.

В случае обычных реакций первого порядка в гомогенной среде пр
мая идет параллельно оси абсцисс, $\beta = 0$. При нулевом порядке прям
идет параллельно оси ординат, т. е. $\frac{x}{t}$ — константа.

Экспериментальная часть

Гидролиз полиамидного волокна в гетерогенных условиях проводился следующ
образом. Навеска в 2 г волокна обрабатывалась 100 мл титрованной кислоты (0,05
0,1 N или 0,2 N H_2SO_4) при 20, 77, 96 и 101°. Опыты при 20° ставились в герметичес
закрытых колбах в течение 5—90 суток и не дали заметных результатов. Опыты п
77—101° проводились путем нагревания на водяной бане или непосредственно
слабом огне,— с обратным холодильником, в течение 0,25—15 час. Количество кислот
связанной волокном, определялось титрованием. Количество NH_2-групп определяло
обратным титрованием свободной кислоты 0,1 N щелочью в присутствии метилоран
COOH-группы определялись по разности расхода щелочи в присутствии двух инди
торов — метилоранжа и фенолфталеина.

Из полученных данных вычислялись

а) количество связанной кислоты в миллиэквивалентах на 1 г волокна; б) проце
гидролиза полиамида по концевым группам NH_2 или COOH; в) молекулярный
гидролизованного полиамида по формуле, предложенной В. В. Коршаком и С. Р. Р
фиковым [11].

$$M = \frac{10000}{b},$$

где b — количество миллилитров 0,1 N кислоты, пошедшей на связывание концев
NH_2-групп (соответственно — количество миллилитров 0,1 N щелочи, пошедшей
связывание концевых COOH-групп).

Для исследования были взяты образцы полиамидного волокна с ра
личной молекулярной структурой, являющейся следствием степени в
тянутости волокна.

№ 1. Полиамидный шелк, вытянутый в производственных услови
в 4—4,5 раза.

2. Полиамидный шелк, невытянутый (взятый с прядильной машин

№ 3. Полиамидный шелк, «полувытянутый», т. е. вытянутый в ла
ратории вручную в 2 раза.

№ 4. Полиамидный шелк, «совершенно невытянутый» (фильерн
рвань).

№ 5. Полиамидный шелк, «регенерированный» (вытянутый в про
водстве шелк был нагрет без доступа воздуха в вазелиновом масле до 20
причем подвергался сильной усадке).

Для сопоставления в таблицах приведены результаты кислотного г
ролиза полиамидного шелка найлон и перлон [8] и кислотного гидрол
целлюлозных волокон — хлопок, линт, вискозный шелк [2].

В настоящей статье приведены только проценты гидролиза, вычисл
ные по связыванию кислоты концевой NH_2-группой. Определение кон
вых COOH-групп давало довольно близкие результаты и поэтому о
скается в данной статье. Из приведенных данных по проценту гидрол
можно легко вычислить количество связанной кислоты (щелочи) на
высокополимера и молекулярный вес гидролизованного полимера.

Действительно, если расход 0,1 N кислоты (щелочи) на связыва
концевых NH_2 групп (соответственно COOH-групп) равен 6 мл, то ко
чество связанной кислоты равно

$$b' = 0{,}1\,b \text{ миллиэквивалент/г волокна,}$$

процент гидролиза $= 0{,}01\, m_0 b$, где m_0 — молекулярный вес мономерн
остатка или при гидролизе полиамидного волокна:

$$\text{процент гидролиза} = 0{,}01 \cdot 113\, b = 1{,}13\, b.$$

$$\text{Молекулярный вес (см. выше)} = M = \frac{10000}{b}. \qquad (9)$$

Таблица 1

Гидролиз полиамидного шелка при 77 и 90°

Время в часах	0,1 N * 77° H₂SO₄		0,05 N ** 90° H₂SO₄	
	№ 1	№ 2	найлон	перлон
5	1,12	1,87	0,72	0,85
10	1,40	2,77	1,0	1,12
25	1,60	4,72	1,1	1,5
50	1,70	6,90	1,45	2,2
100	1,75	7,20	—	—

* В этой и следующих таблицах номера образцов шелка соответствуют перечисленным выше образцам.
** Данные о гидролизе полиамидного шелка найлон и перлон взяты из работы Элода и Фрелиха с пересчетом миллиэквивалентов связанной кислоты на процент гидролиза.

Таблица 2

Гидролиз полиамидного шелка при 97 и 101° в процентах 0,1 N H_2SO_4

Время часах	№ 1		№ 2		№ 3		№ 4	№ 5
	96°	101°	96°	101°	96°	101°	101°	101°
0,5	—	0,75	0,42	1,4	1,9	2,75	2,25	2,4
1	0,45	1,0	0,75	1,65	3,15	3,5	2,95	2,65
2	0,75	1,15	1,2	2,05	3,9	4,2	3,85	2,9
5	1,05	1,20	1,7	2,55	4,53	4,55	4,55	3,25
10	1,1	1,27	2,15	—	—	5,0	—	—

Таблица 3

Влияние концентрации кислоты на гидролиз полиамидного шелка. Шелк вытянутый

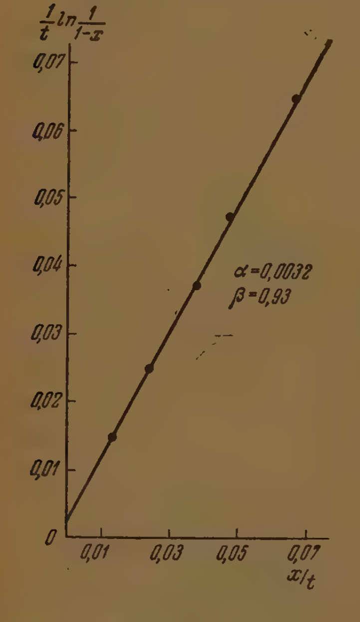
Время в часах	96°			101°		
	0,05 N	0,1 N	0,2 N	0,05 N	0,1 N	0,2 N
0,5	—	2,0	3,75	0,75	2,24	5,5
1,0	0,62	2,15	5,45	1,1	2,58	6,3
2,0	0,9	2,33	5,75	1,58	2,8	6,6
5,0	1,25	2,45	7,45	1,90	3,20	7,4
10,0	1,58	2,54	8,0	2,15	3,9	8,6

Приведенные экспериментальные данные были пересчитаны по уравнению (5) в предположении, что процесс подчиняется кинетическому уравнению первого порядка и тормозится диффузией реактива в глубь волокна. Во всех случаях были получены величины, точно укладывающиеся на прямой линии в координатах $\frac{1}{t}\ln\frac{1}{1-x}$ и $\frac{x}{t}$, т. е. вполне удовлетворяющие уравнению (5) (см. рисунок). Вычисленные из этого уравнения величины α, β и γ приведены в табл. 5.

Таблица 4

Гидролиз целлюлозных волокон в процентах. Обработка 2,45N HCl+0,6 мол. $FeCl_3$ при 101° по Никерсону и Хэбль [2] степень гидролиза определялась по отщеплению CO_2 / $C_6H_{10}O_5$; пересчеты в табл. 4 произведены нами)

Время в часах	Хлопок	Линт. окисл.	Гидроцелл.	Висковн. шелк
0,5	1,8	—	7,5	6,0
1,0	3,0	10,6	9,2	9,2
2,0	4,2	13,0	12,6	13,5
3,0	—	15,2	—	—
4,0	5,5	—	17,0	18,2
5,0	—	18,0	—	—
6,0	6,1	—	—	21,0
7,0	—	22,0	21,9	—



Кинетика гидролиза совершенно невытянутого шелка в 0,1 N H_2SO_4 при 101° C

Результаты, приведенные в табл. 5, показывают, что во всех случаях гетерогенного гидролиза высокополимерных веществ в кислой среде процесс складывается из химического разрыва эфирной связи по схемам (1) (2) и (3) и из диффузии реактива в глубь волокна. Таким образом суммарно процесс описывается уравнением (5). Процесс протекает по этому механизму как в более простом случае гидролиза полиамидных волокон, так и в более сложном случае гидролиза целлюлозных волокон. При этом нет нужды привлекать для объяснения этого процесса мало вероятные представления о многофазной структуре высокополимерных волокон и о наличии в волокнах кристаллической и аморфной структуры. Во всех случаях кинетика гидролиза полностью описывается простым кинетическим уравнением, учитывающим замедление реакции вследствие возрастающего сопротивления слоя вещества, через который происходит диффузия реактива.

Таблица 5

Сводка кинетических констант α, β и γ по уравнению (5)

Волокно	Концентр. $N\ H_2SO_4$	Темп. °C	α	β	γ	Примечание
иамидн., вытянутое	0,1 N	77	0,00002	0,88	0,000023	
» »	0,1 N	96	0,00020	1,0	0,00020	
» »	0,1 N	101	0,00020	0,99	0,00020	
иамидн., не вытя- утое	0,1 N	77	0,00010	0,94	0,00011	
же	0,1 N	96	0,00020	0,98	0,00021	
»	0,1 N	101	0,00180	0,75	0,0024	
иамидн., полувы- ян.	0,1 N	96	0,00100	0,90	0,0010	
же	0,1 N	101	0,00200	1,0	0,0020	
енерир.		101	0,00250	1,04	0,0024	
иамидн. совершенно е вытянут.	0,1 N	101	0,0032	0,93	0,0035	
иамидн. вытянутое	0,05 N	96	0,00023	0,97	0,00025	
» »	0,005 N	101	0,0005	0,90	0,00055	
» »	0,2 N	96	0,0005	0,93	0,00054	
» »	0,2 N	101	0,0010	1,0	0,0010	
иамидн. шелк най- он	0,05 N	90	~0,006	1,0	0,020	По данным Эледа [8]
же перлон	0,05 N	90	~0,012	1,0	0,012	
ллюлоз. волокна: лопок	2,45 N	101	0,0005	1,0	0,0005	По данным Никерсона [2]
инт	2,45 N	101	0,0010	1,0	0,0010	
идроцел.	2,45 N	101	0,0080	1,0	0,0080	
искозн. шелк. . . .	2,45 N	101	0,0085	1,01	0,0085	

Одновременно, приведенные данные показывают, что кинетика реакции иффузия зависят от молекулярной структуры волокна. С увеличением епени вытягивания волокна (возрастание ориентации макромолекул) к для полиамидных, так и для целлюлозных волокон коэффициенты и γ уменьшаются; тем самым эти кинетические коэффициенты могут быть пользованы для оценки молекулярной структуры высокомолекулярного щества.

Выводы

1. Гидролиз полиамидных и целлюлозных волокон в гетерогенных ловиях в кислой среде хорошо описывается уравнением (5), предусматриющим ход реакции по уравнению первого порядка с замедлением вследвие диффузии.

2. Предположение о наличии многофазной структуры высокомолекурных волокон (кристаллическая и аморфная фаза) становится излишм.

3. Кинетическое уравнение (5) позволяет оценить молекулярную структуру высокомолекулярных волокон: с увеличением констант α и γ молекурная структура волокна становится более доступной для гидролиза, к как волокна менее вытянуты, и степень ориентации молекул меньше.

4. Степень ориентации молекулы в полиамидных волокнах, судя по нетике кислого гидролиза в гетерогенной среде, может быть расположе. в ряд.

Совершенно невытянутое волокно (фильерная рвань) < «регенериванное» волокно (подвергавшееся усадке при 200°) < не вытянутое локно < вытянутое в 4 раза волокно.

Аналогично для целлюлозных волокон степень ориентации макро- лекул возрастает следующим образом: вискозный шелк < линт < х[illegible]пок.

5. С увеличением температуры и концентрации кислоты скорости [illegible]дролиза и диффузии возрастают.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
3.III.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шарков, Гидролизное производство, Гослестехиздат, М., 1945.
2. R. Nickerson a. J. Hable, Ind. Eng. Chem., **39**, 1507, 1947; **37**, 111[illegible] 1945; C. Conrad a. A. Scroggie, Ind. Eng. Chem., **37**, 592, 1945.
3. V. Frilette, J. Haule, H. Mark, Journ. Amer. Chem. Soc., **70**, 11[illegible] 1948; H. Philipp, M. Nelson, H. Zifle, Text. Res. Journ., **11**, 5[illegible] 1947.
4. В. А. Каргин, и Д. И. Лейпунская, Журн. физ. химии, **14**, 3[illegible] 1940, **15**, 1011, 1941.
5. В. А. Каргин и Н. В. Михайлов, Acta Phys.-Chim., **11**, 343, 1939; Жу[illegible] физ. хим., **14**, 195, 1940.
6. В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, Журн. техн. физ., **11**, 341, 19[illegible] Acta Phys.-Chim., **12**, 931, 1940; Журн. физ. химии, **15**, 9, 1941.
7. В. А. Каргин и П. В. Козлов, К. Ф. Х. П., **6**, 40, 1940.
8. E. Elöd a. H. Frölich, Mell Text., **30**, 103, 239, 1949.
9. А. В. Фрост, Вестн. МГУ, № **3—4**, 111, 1946.
10. А. Л. Ротинян и Б. В. Дроздов, Журн. общ. химии, **19**, 1843, 1949.
11. В. В. Коршак и С. Р. Рафиков. Синтез и исследование высокомо[illegible] кулярных соединений, Изд-во АН СССР, М., 1949.

КОНСТАНТЫ УСТОЙЧИВОСТИ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА

К. Б. Яцимирский

В предыдущей статье [1] были выведены основные закономерности носительно устойчивости комплексных ионов в водном растворе. С целью оверки этих закономерностей было предпринято настоящее эксперименльное исследование, посвященное измерению констант устойчивости неторых комплексов свинца. Нами было показано, что комплексы свинца устойчивости должны быть близкими к комплексам кадмия, отличаясь них несколько меньшей устойчивостью. В ряду анионов-аддендов тойчивость комплексов убывает в следующем порядке:

$$S_2O_3^{2-} > J^- > Br^-, CNS^- > Cl^-.$$

Несколько неясно в этом ряду положение роданид-иона. В случае тутных комплексов $[Hg(CNS)_4]^{2-}$ оказывается близким по устойчивости $[HgBr_4]^{2-}$. Для остальных же рядов данные отсутствуют.

На основании всего вышесказанного представляется возможным оценить конанты устойчивости некоторых комплексов свинца. Константы устойчивости тиоульфатных комплексов кадмия: $[Cd(S_2O_3)_2]^{2-}$ и $[Cd(S_2O_3)_3]^{4-}$ соответственно равны $)^6$ и 10^7 по данным Ферреля, Риджтона и Рилея [2].

Приведенные значения являются верхним пределом для констант устойчивости оответствующих тиосульфатных комплексов свинца. Константа устойчивости $[PbJ_3]^-$ авна $2{,}78 \cdot 10^5$ по И. М. Коренману [3] и $4{,}5 \cdot 10^4$ по данным Лэнфорда [4]. Эти значения вляются нижним пределом для константы устойчивости тиосульфатного комплекса винца, так как тиосульфатные комплексы прочнее иодидных. Следовательно, для онстанты устойчивости $[Pb(S_2O_3)_2]^{2-}$ получаем $10^6 > K_у > 10^5$ и для $[Pb(S_2O_3)_3]^{4-}$ олучаем $10^7 > K_у > 10^6$.

Используя данные для констант устойчивости $[CdBr_3]$ и $[PbCl_3)^-$, мы нашли ределы для константы устойчивости $[PbBr_3]^-$ $2500 > K_{PbBr_3^-} > 24$.

В связи с отсутствием данных по устойчивости роданидных комплексов кадия аналогичную оценку для константы устойчивости роданидных комплексов винца произвести невозможно, можно было лишь с уверенностью говорить о сущетвовании подобных комплексов, так как в случае ртути подобные комплексные уществуют и по устойчивости сравнимы с устойчивостью бромидных комплексов.

Для проверки высказанных здесь соображений были предприняты пыты по определению констант устойчивости тиосульфатных и роданидых комплексов свинца.

Экспериментальная часть

Для определения констант устойчивости тиосульфатных комплексов винца были произведены опыты по определению растворимости тиосульфата свинца в растворах тиосульфата натрия различной концентрации ри 25° С.

Тиосульфат свинца был приготовлен путем смешивания раствора $Na_2S_2O_3$ и $Pb(NO_3)_2$, тщательным промыванием выпавшего осадка и высушиванием его. Чистота полученного продукта контролировалась химическим анализом.

PbS_2O_3 вносился в растворы тиосульфата натрия различной концентрации. Полученная смесь помещалась в ультратермостат и выдерживалась там при частом

взбалтывании 6—8 час. Концентрация тиосульфата определялась иодометрически до внесения в раствор тиосульфата свинца и после достижения равновесия (пре… варительные опыты показали, что равновесие достигается уже через 3—4 часа). Изменение концентрации тиосульфата представляло собой растворимость PbS_2O_3.

Результаты этих опытов приводятся в табл. 1.

Предварительно была определена растворимость PbS_2O_3 в воде также иодометрическим методом. Она оказалась равной $6{,}32 \cdot 10^{-4}$ моль/литр при 25° С.

Для определения констант устойчивости роданидных комплексов свинца измерялась растворимость роданида свинца в растворах роданистого калия различной концентрации.

Таблица 1

Растворимость тиосульфата свинца в растворах тиосульфата натрия

Начальная концентрация $Na_2S_2O_3$	Конечная концентрация $S_2O_3^{2-}$ (суммарная)	Растворимость PbS_2O_3	Концентрация свободного $S_2O_3^{2-}$	Вычисленная концентрация комплексных ионов		Вычисленная растворимость PbS_2O_3
				концентрация $[Pb(S_2O_3)_2]^{2-}$	концентрация $[Pb(S_2O_3)_3]^{4-}$	
0,025	0,027	0,002	0,023	$0{,}001_2$	$0{,}000_5$	$0{,}001_7$
0,046	0,050	0,004	0,041	$0{,}002_2$	$0{,}001_5$	$0{,}003_7$
0,069	0,075	0,006	0,059	$0{,}003_3$	$0{,}003_1$	$0{,}006_3$
0,101	0,110	0,009	0,083	$0{,}004_4$	$0{,}006_1$	$0{,}010_4$
0,107	0,118	0,011	0,088	$0{,}004_8$	$0{,}006_9$	$0{,}011_7$
0,137	0,155	0,018	0,111	$0{,}006_0$	$0{,}010_9$	$0{,}016_8$
0,172	0,195	0,023	0,133	$0{,}007_2$	$0{,}015_9$	$0{,}023_1$
0,193	0,219	0,026	0,146	$0{,}007_7$	$0{,}019_0$	$0{,}026_7$
0,241	0,278	0,037	0,176	$0{,}009_5$	$0{,}027_6$	$0{,}037_1$

Роданистый свинец был приготовлен также путем смешивания растворов KCNS и $Pb(NO_3)_2$, полученный осадок многократно промывался, высушивался при 100° С. Чистота $Pb(CNS)_2$ была проконтролирована химическим анализом.

Роданид свинца вносился затем в растворы роданида калия различной концентрации. Концентрация роданида определялась аргентометрическим методом. Полученная соль помещалась в ультратермостат и выдерживалась в нем при 25° С в течение 6—8 час. при частом взбалтывании. После достижения равновесия концентрация свинца в растворе определялась колориметрическим методом с сероводородом.

Результаты опытов приводятся в табл. 2

Таблица 2

Растворимость роданида свинца в растворах роданида калия

Концентрация роданида в растворе	Растворимость $Pb(CNS)_2$	Концентрация свободного CNS^-	Концентрация Pb^{2+}	Концентрация $[Pb(CNS)_3]^-$	Концентрация $[Pb(CNS)_6]^{4-}$	Вычисленная растворимость $Pb(CNS)_2$
0,0460	0,0099	0,0460	0,0095	—	—	0,0095
0,0640	0,0057	0,0640	0,0049	—	—	0,0049
0,1089	0,0019	0,1089	0,0017	—	—	0,0017
0,1324	0,0016	0,1324	0,0012	—	—	0,0012
0,2630	0,0009	0,2630	0,0003	—	—	0,0003
0,4660	0,0008	0,4657	0,0001	0,0001	—	0,0002
0,6953	0,0006	0,6950	—	0,0001	—	0,0001
1,065	0,0006	1,064	—	0,0002	—	0,0002
2,771	0,0010	2,766	—	0,0005	0,0006	0,0011
4,023	0,0029	4,006	—	0,0008	0,0026	0,0034
5,000	0,0068	4,961	—	0,0010	0,0061	0,0071
6,019	0,0138	5,939	—	0,0012	0,0126	0,0138
7,550	0,0330	7,365	—	0,0016	0,0301	0,0317

Растворимость $Pb(CNS)_2$ при 25° С определялась нами по концен-
ации роданида в насыщенном растворе и оказалась равной
39 · 10^{-2} моль/литр.

Обсуждение результатов

Растворимость тиосульфата свинца в растворах $Na_2S_2O_3$ резко возра-
ает с увеличением концентрации последнего. Это явление может быть
ъяснено протекающими в системе процессами комплексообразования:

$$Pb^{2+} + 2S_2O_3^{2-} = [Pb(S_2O_3)_2]^{2-},$$
$$Pb^{2+} + 3S_2O_3^{2-} = [Pb(S_2O_3)_3]^{4-}.$$

Образующиеся комплексы характеризуются определенными констан-
ми устойчивости (K_1 и K_2):

$$\frac{a_{Pb(S_2O_3)_2^{2-}}}{a_{Pb^{2+}} a^2_{S_2O_3^{2-}}} = K_1, \qquad (1)$$

$$\frac{a_{Pb(S_2O_3)_3^{4-}}}{a_{Pb^{2+}} a^3_{S_2O_3^{2-}}} = K_2, \qquad (2)$$

е a, с соответствующими индексами,— активности реагирующих ионов.
Переходя к концентрациям, получаем

$$\frac{[Pb(S_2\ _3)_2^{2-}]}{[Pb^{2+}]\ [S_2O_3^{2-}]^2} = K_1'. \qquad (3)$$

$$\frac{[Pb(S_2O_3)_3^{4-}]}{[Pb^{2+}]\ [S_2O_3^{2-}]^3} = K_2'. \qquad (4)$$

В этих уравнениях K_1' и K_2' — условные значения констант, связан-
ые с истинными общеизвестными соотношениями:

$$K_1' = K_1 \frac{f_{Pb^{2+}} f^2_{S_2O_3^{2-}}}{f_{Pb(S_2O_3)_2^{2-}}}; \qquad (5)$$

$$K_2' = K_2 \frac{f_{Pb^{2+}} f^3_{S_2O_3^{2-}}}{f_{Pb(S_2O_3)_3^{4-}}}, \qquad (6)$$

е f, с соответствующими индексами,— коэффициенты активности реаги-
ующих ионов.

К сожалению, в настоящее время оценить коэффициенты активности
еагирующих ионов не представляется возможным, можно лишь предпо-
агать, что соответствующие множители при K_1 и K_2 остаются при-
ерно постоянными, и вместо истинных констант мы пользуемся услов-
ыми (K_1' и K_2').

Для растворимости тиосульфата свинца в растворах тиосульфата на-
рия получается следующее выражение:

$$S = p + q[S_2O_3^{2-}] + r[S_2O_3^{2-}]^2, \qquad (7)$$

этом выражении p — концентрация Pb^{2+} и PbS_2O_3, q и r — коэффи-
иенты, соответственно равные

$$q = L_p K_1'; \qquad (8)$$
$$r = L_p K_2' \qquad (9)$$

L_p — произведение растворимости PbS_2O_3).

В целях дальнейшего упрощения можно пренебречь величиной p, так как она неизмеримо меньше остальных членов уравнения (7) и находится в пределах ошибок опытов:

$$S = q\,[S_2O_3^{2-}] + r\,[S_2O_3^{2-}]^2. \qquad (10)$$

Значения q и r были найдены из уравнения (10) по методу наименьших квадратов. Для них получены следующие значения: $q = 0{,}054$, $r = 0{,}892$.

На основании вышеприведенного значения растворимости PbS_2O_3 мы вычислили произведение растворимости этой соли:

$$L_{PbS_2O_3} = 3{,}99 \cdot 10^{-7}.$$

Применяя эту величину и соотношения (8) и (9), мы нашли следующие значения для констант устойчивости:

$$K_1' = 1{,}35 \cdot 10^5,$$

$$K_2' = 2{,}23 \cdot 10^6.$$

Эти значения констант устойчивости полностью согласуются с вышеприведенными оценками их величины на основании использования выведенных рядов устойчивости комплексных ионов.

В последних столбцах табл. 1 приводятся вычисленные при помощи приведенных констант концентрации комплексных ионов $[Pb(S_2O_3)_2]^{2-}$ и $[Pb(S_2O_3)_3]^{4-}$, а также суммарная концентрация комплексных ионов свинца в растворе. Вычисленные значения суммарной концентрации комплексных ионов удовлетворительно совпадают с найденными на опыте значениями растворимости тиосульфата свинца в растворах тиосульфата натрия.

Приведенные данные показывают, что при низких концентрациях тиосульфата преобладающим ионом является $[Pb(S_2O_3)_2]^{2-}$, при более высоких концентрациях тиосульфата преобладает $[Pb(S_2O_3)_3]^{4-}$.

Рассмотрение данных по растворимости роданида свинца в растворах роданида калия показывает, что с повышением концентрации роданида калия вначале растворимость резко уменьшается в соответствии с правилом произведения растворимости, затем, начиная с 0,7 — 1,0 M концентрации KCNS, начинается увеличение растворимости, при более высоких концентрациях KCNS, наблюдается резкое увеличение растворимости пропорционально четвертой степени концентрации роданида в растворе.

Таким образом нам представляется несомненным в данном случае существование комплексного иона $[Pb(CNS)_6]^{4-}$. Условное значение константы устойчивости этого иона может быть вычислено, и оно оказывается равным

$$K_y' = 0{,}5,$$

где

$$K_y' = K\,\frac{f_{Pb^{2+}}\,f^6_{CNS^-}}{f_{Pb(CNS)_6^{4-}}}.$$

Произведение же растворимости $Pb(CNS)_2$ на основании проведенных измерений равно $2{,}00 \cdot 10^{-5}$.

Если допустить существование в растворе только комплексного иона $[Pb(CNS)_6]^{4-}$, то зависимость между растворимостью $Pb(CNS)_2$ и концентрацией KCNS выразится следующим образом:

$$S = \frac{L_p}{[CNS^-]^2} + K_y' L_p\,[CNS^-]^4 \qquad (11)$$

г, переходя к численным значениям L_p и K'_y,

$$S = \frac{2{,}00 \cdot 10^{-5}}{[CNS^-]^2} + 1{,}0 \cdot 10^{-5} [CNS^-]^4. \quad (12)$$

Уравнение (12) в первом приближении правильно передает ход изме-ия растворимости $Pb(CNS)_2$ при изменении концентрации KCNS. іастности, дифференцирование этого уравнения показывает, что рас-римость $Pb(CNS)_2$ проходит через минимум при 1 *M* концентрации NS, что также соответствует опытным данным. Однако значения творимости $Pb(CNS)_2$ в интервале концентраций KCNS от 0,26 до 7 *M* превосходят вычисленные по уравнению (12). Подобного рода хождения можно объяснить увеличением растворимости $Pb(CNS)_2$ едствие возрастания ионной силы раствора, или вследствие образова-і комплексного иона $[Pb(CNS)_3]^-$. При допущении существования ого иона с константой устойчивости, равной 10, экспериментальные нные лучше согласуются с вычисленными. Тем не менее существова-з $[Pb(CNS)_3]^-$ нельзя считать строго доказанным.

Наконец, оценка значения константы устойчивости $[PbBr_3]^-$ была оизведена нами на основании данных Бэриджа [5] о растворимости Br_2 в растворах KBr. К сожалению, у Бэриджа приводятся данные нь для нескольких точек, и поэтому можно говорить лишь о довольно бой оценке константы устойчивости $[PbBr_3]^-$. Величина ее составляет $= 2 \cdot 10^3$, что находится в согласии с оцененным выше значением.

Выводы

1. На основании измерения растворимости тиосульфата свинца в рас-орах тиосульфата натрия и растворимости роданида свинца в раство-х роданида калия вычислены константы устойчивости комплексных юв $[Pb(S_2O_3)_2]^{2-}$, $[Pb(S_2O_3)_3]^{4-}$ и $[Pb(CNS)_6]^{4-}$, оказавшиеся соответ-зенно равными $1{,}35 \cdot 10^5$; $2{,}23 \cdot 10^6$ и 0,5.

2. Вычисленные значения для констант устойчивости тиосульфатных мплексов свинца и оцененное значение для $[PbBr_3]^-$ находятся в со-асии с предсказанными на основании теоретических соображений.

Химико-технологический институт
Иваново

Поступила
31.III.1950

ЛИТЕРАТУРА

К. Б. Яцимирский, Журн. физ. химии, 25, 221, 1951.
E. Ferrel, J. M. Ridgton, H. L. Riley, Journ. Chem. Soc., 1125, 1936.
И. М. Коренман, Журн. общ. химии, **16**, 157, 1946.
E. Lanford, Journ. Amer. Chem. Soc., **63**, 667, 1941.
L. J. Burrage, Journ. Chem. Soc., **129**, 703, 1926.

ВЛИЯНИЕ ПОВЫШЕННОЙ СТРУКТУРНОЙ ВЯЗКОСТИ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДВОЙНЫХ ЭВТЕКТИК В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко

Процесс кристаллизации двойных эвтектик может претерпевать зн чительные нарушения под влиянием некоторых факторов. Наибол существенными факторами, влияющими на этот процесс, являютс состав сплавов или растворов, их температура кристаллизации, степе их переохлаждения, присутствие в сплаве примесей — поверхностн активных или неактивных, вязкость жидкой фазы.

Изучение влияния этих факторов поможет расширить наши возмож ности управления процессом кристаллизации двойных эвтектик.

В предыдущих работах нами было изучено влияние состава спла и температуры на процесс кристаллизации и структуру двойной эвтектик а также влияние поверхностно-активных веществ на этот процесс [1—5

В настоящей работе изложены результаты, полученные при изучени влияния повышенной структурной вязкости на процесс кристаллизаци двойной эвтектики.

Известно, что с понижением температуры вязкость веществ, в том числ металлов и сплавов, заметно повышается. Кроме того, оказывается, ч особенно повышена вязкость у жидкостей в переохлажденном состояни например у стекол, смол и др. С другой стороны, установлен определенны характер влияния переохлаждения на процесс кристаллизации двойны эвтектик. Поэтому совершенно необходимо изучить влияние вязкости и таким образом, проанализировать влияние степени переохлаждения н этот процесс.

Кристаллизация сплава или раствора происходит, главным образо диффузионным путем. Однако диффузия — процесс, протекающий сра нительно медленно, даже в условиях жидкого состояния. Поэтому в пр цессе кристаллизации значительную роль играют концентрационные конвекционные токи, которые постоянно перемешивают жидкость и сп собствуют выравниванию концентрационных и тепловых отклонени возникающих в жидкой фазе. Повышенная вязкость жидкости должн прежде всего затруднять протекание этих выравнивающих процессов

Изучение влияния повышенной вязкости на процесс кристаллизаци двойной эвтектики было проведено на криогидратных системах. Как из вестно, вязкость криогидратных растворов можно искусственно повысит путем введения в них какого-либо гидрофильного коллоида, наприме агар-агара или желатины. Однако, как показали опыты, истинно раство римые вещества диффундируют в студень приблизительно с такой же ско ростью, как и в чистую воду. Таким образом, если повышение истинной вязкости растворов и сплавов сопровождается уменьшением скоросте диффузии их компонентов и интенсивности концентрационных и тепловых токов, то введение в водный раствор гидрофильных коллоидов способствуе главным образом, устранению концентрационных и тепловых токов и почти не изменяет скоростей диффузии растворенных веществ. Поэтому условия кристаллизации двойной эвтектики из раствора, обладающего истинной повышенной вязкостью, вследствие, например, сильного переохлаждения, не тождественны условиям, при которых протекает это

Рис. 1

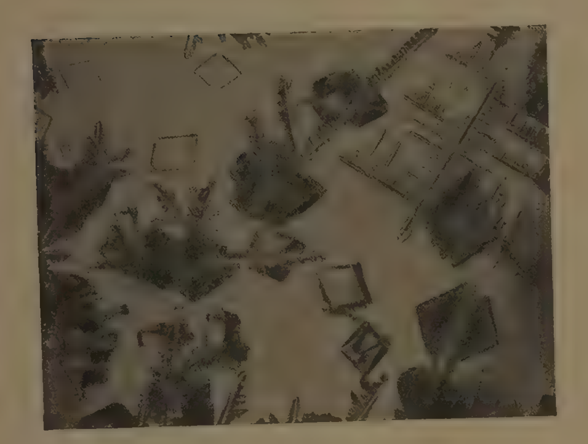


Рис. 2

Рис. 3

оцесс в растворе, вязкость которого искусственно повышена путем дения в него гидрофильного коллоида.

Описание опытов

Изучение влияния повышенной структурной вязкости прове-о на двух криогидратных растворах KCl — $K_2Cr_2O_7$— H_2O и O_3—$NaNO_3$— H_2O. Вязкость этих растворов искусственно повышалась ем введения в них японского агар-агара.

Введение в эти растворы 0,15% (весовых) агар-агара было достаточным того, чтобы при комнатной температуре они существовали в форме дня, т. е. в них практически отсутствовали концентрационные и кон-ционные токи.

Процесс кристаллизации двойных эвтектик KCl — $K_2Cr_2O_7$ и KNO_3—NO_3 наблюдался при испарении из них воды. Предварительно было ановлено, что скорость испарения воды из растворов как с повышенной уктурной вязкостью, так и с нормальной вязкостью практически оди-ова. Далее, было исследовано влияние повышенной структурной вяз-ти на характер кристаллизации каждой соли из ее водного раствора.

Повышенная вязкость водных растворов азотнокислого калия и хром-а обусловливает менее интенсивное развитие того же вида дендритов, орые образуются в этом растворе с нормальной вязкостью. Кристал-ация протекает медленнее в начале процесса и быстрее к концу, сопровождается образованием более тонких дендритов. Форма сталлов солей KCl и $NaNO_3$ при кристаллизации их в аналогичных овиях вначале также почти не отличается от формы кристаллов этих ей в растворе без агар-агара и протекает несколько медленнее, чем условиях нормальной вязкости раствора. Однако к концу процесса ечается резкое возрастание скорости кристаллизации, а кристаллы должают свой рост в дендритной форме.

Характер кристаллизации двойной эвтектики KNO_3— $NaNO_3$ из вод-о раствора, одновременно насыщенного обеими солями, при испарении условиях повышенной структурной вязкости вначале ничем не отли-тся от этого процесса, протекающего в условиях нормальной вязкости. овременно в растворе порознь возникают и растут кристаллы обеих в прежней форме. От места соприкосновения двух кристаллов различ-х фаз начинают последовательно кристаллизоваться обе фазы, образуя онии двойной эвтектики (рис. 1, 2). К концу процесса наблюдается рез-увеличение линейной скорости кристаллизации дендритов ведущей ы. Очевидно, линейная скорость роста ведомой фазы значительно гает от скорости роста ведущей, но все же эвтектическая колония раз-тается в прежней своей форме. Вслед за ведущей фазой начинается ин-сивная дендритная кристаллизация ведомой фазы как из углов эвтек-ческой колонии, так и от ее граней (рис. 3).

Кристаллизация двойной эвтектики KCl — $K_2Cr_2O_7$ из их криогидрат-о раствора, близкого по составу к тройной эвтектике в условиях повы-нной структурной вязкости раствора вначале ничем не отличается от оцесса, происходящего в растворах с нормальной вязкостью. Вначале азуются и порознь растут кристаллы обеих фаз. Различная окраска позволяет качественно наблюдать постепенное изменение состава дкости вокруг растущих кристаллов: вокруг бесцветных кристаллов ристого калия жидкость приобретает темнокрасный цвет, вокруг нжево-красных кристаллов хромпика — обесцвечивается. При со-икосновении кристаллов двух фаз каемка темнокрасной жидкости во-т кристаллов хлористого калия сужается, и одновременно, жидкость руг кристалла хромпика из бесцветной становится темнокрасной. еднение жидкости вокруг кристаллов хлористого калия хромпиком иводит к возобновлению интенсивного роста кристалла хлористого ия в дендритной форме.

Обсуждение результатов

Таким образом полученные результаты позволяют сделать следующ заключение о влиянии повышенной структурной вязкости на проце кристаллизации двойных эвтектик из криогидратных растворов. Преж всего необходимо отметить, что повышенная структурная вязкость не н рушает протекания нормального процесса кристаллизации двойных э тектик. Повышенная структурная вязкость лишь замедляет скорость это процесса. Далее такое замедление скорости роста кристаллов фаз эвте тических колоний приводит к постепенному пересыщению раствора обоим компонентами. При определенной степени пересыщения наблюдается ре кое увеличение скорости роста фаз в дендритной форме.

Влияние степени переохлаждения, как было показано нами в предыду щей работе, начиная с некоторых значений, приводит к нарушению пр цесса кристаллизации двойной эвтектики. Это нарушение проявляетс в неодновременности возникновения и роста кристаллов обеих фаз. Сна чала возникают и растут кристаллы одной из фаз, а затем, спустя некот рое время, тем большее, чем больше степень переохлаждения, появляютс и растут кристаллы другой фазы. В растворах, содержащих достаточн большое количество двойной эвтектики (KNO_3 — $NaNO_3$), наблюдаетс увеличение линейной скорости кристаллизации ведущей фазы и возни новение дендритных форм роста. При больших степенях переохлаждени в исследованных криогидратных системах наблюдается полное подавлени процесса кристаллизации одной из фаз вплоть до появления тройно эвтектики.

Сравнение полученных результатов по влиянию повышенной структу ной вязкости и степени переохлаждения на процесс кристаллизаци двойных эвтектик из криогидратных растворов показывает, что наряд с некоторым их сходством наблюдается и различие. Сходство проявляетс в том, что как переохлаждение, так и повышенная структурная вязкост способствуют возникновению дендритных форм роста некоторых фа эвтектики. Различие же проявляется в том, что переохлаждение спосо ствует нарушению одновременности появления кристаллов обеих фа а повышенная структурная вязкость не вызывает такого эффекта. Отсюд следует, что устранение концентрационных и тепловых токов не изменяе характера процесса кристаллизации двойных эвтектик из раствора. Влия ние переохлаждения можно объяснить лишь различным изменением ск ростей диффузии компонентов фаз эвтектики в этих условиях.

Выводы

1. Повышенная структурная вязкость раствора способствует появл нию дендритных форм роста одной из фаз эвтектики.

2. В отличие от переохлаждения повышенная структурная вязкост повидимому, не нарушает равновероятности возникновения кристалло обеих фаз эвтектики в начальном этапе кристаллизации.

3. Устранение концентрационных и тепловых токов в жидкой фаз не изменяет характера процесса кристаллизации двойных эвтектик и раствора.

Москва Поступила 3.IV.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко, Журн. физ. хим., **23**, 315, 1949.
2. С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко, Журн. физ. хим., **23**, 729, 1949.
3. С. В. Авакян, Е. Н. Кислякова и Н. Ф. Лашко, Журн. фи хим., **24**, 1057, 1950.
4. С. В. Авакян, Диссертация, МАТИ, 1949.
5. С. В. Авакян и Н. Ф. Лашко, Журн. физ. хим., **23**, 858, 1949.

ВОПРОСУ ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ НИКЕЛЯ

Ю. В. Баймаков и Л. М. Евланников

Разнообразие электрохимических свойств никеля обращало на себя имание многих электрохимиков. Независимо от характера раствора азовой среды его потенциал изменяется в пределах значений от —0,4 +0,30 V. В статье Херинга и Буш приведены данные о работах, связан- х с многочисленными попытками определения нормального потенциала келя [1]. Однако никто не ставил вопроса о связи величины потенциала природой металла.

Этот вопрос был поставлен перед нами во время изучения потенциалов энь чистого никеля.

Для исследования был использован электролитический никель, полученный из творов, тщательно очищенных от меди, кобальта и железа. Полученный металл давал качественной реакции на медь, железо (эфирная вытяжка после добавки ро- истого аммония), кобальт (реакция Фогеля). Металл содержал 0,0025% серы.

Осадок электролитического никеля состоял из волокнистых кристаллов, направ- ных перпендикулярно плоскости электрода. Средняя длина кристалла равна 0,02 мм; мер их в поперечнике — 0,0015 мм (рис. 1). При отжиге электролитического никеля, иная с 700° С, происходит перекристаллизация и при 1200° С заканчивается обра- анием полиэдрической структуры (рис. 2). Металл перекристаллизовывается в зерна 0,04 до 0,3 мм в поперечнике, причем наблюдаются двойниковые образования, свидетельствует о наличии в исходном металле внутренних напряжений, снятых кигом.

Рис. 1а

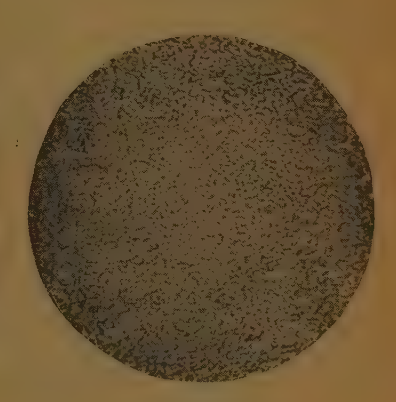


Рис. 1б

Отжиг образцов никеля производился в вакуумной печи. Печь была снабжена тройством, которое позволяло определять скорость выделения водорода в зависи- ости от возрастания температуры отжига [2]. При температуре 450° С наблюдается рвый максимум скорости выделения водорода, при 1100° — второй максимум.

Общее количество выделенного водорода равно 0,018 моля на 1 моль икеля (1,8 мол. %), причем количество водорода, выделяющегося при 50°, равно 0,4 мол. %.

Таким образом в электролитическом никеле содержится водород к[ак]бы двух категорий, причем выделение второй порции водорода начинает[ся] при определенной температуре порядка 700° и достигает максимума п[ри] 1100°. Сколько времени ни нагревали бы образец, при более низкой темп[е]ратуре (скажем 600°) вторичного выделения водорода не наблюдаетс[я].

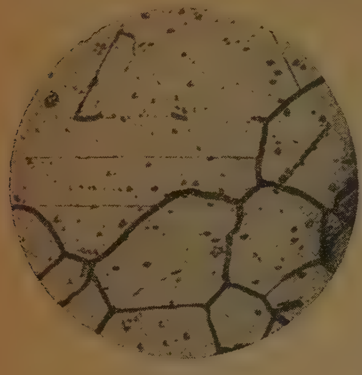


Рис. 2

Никель, отожженный в вакууме, мож[но] вновь насытить водородом путем длител[ь]ной катодной поляризации металла [в] растворе серной кислоты. Отжиг никел[я], вторично насыщенного водородом, сопр[о]вождается выделением водорода, одна[ко] на графике скорости выделения набл[ю]дается один максимум при 450—500[°]. Второго максимума не наблюдается.

Условимся при дальнейшем изложени[и] называть перворoдный осадок металла [—] электролитическим, а отожженный [в] вакууме—металлургическим. Кроме тог[о] условимся обозначать водород, выделяе[]мый при 400—500°, водородом № 1, [а] водород, выделяемый при 700—1200[°] № 2.

С образцов электролитического и металлургического никеля М. С. Бе[]лецким были сняты рентгенограммы (по Дебаю). Электролитический ни[]кель имеет решетку гранецентрированного куба с расстояниями a, равным[и] 3,50 Å. Рентгенограмма электролитического никеля не имеет четких ли[]ний, они размазаны. Рентгенограмма металлургического никеля дает рас[]стояние $a = 3{,}490$ Å и отличается четкими линиями.

Рентгенограмма металлургического никеля, вторично насыщенного водородом, имеет четкие линии и по своим показателям вполне отвечает металлургическому никелю ($a = 3{,}490$ Å). В литературе имеются указания на то, что никель может поглощать от 4 до 3400 объемов водорода. Это разнообразие данных, вероятно, объясняется различными условиями насыщения никеля водородом и различием методов, применяемых для определения его содержания в металле. Указывается также на то, что путем восстановления эфирного раствора хлорида никеля фенилбромидом магния получаются гидриды никеля состава NiH_4 и NiH_2 [3]. Из полученных нами данных очевидно, что электролитический никель содержит водород № 1, слабо связанный с кристаллической решеткой металла, не влияющий на ее параметры, и водород № 2, прочно с нею связанный и влияющий на ее параметры. Трудно говорить о наличии гидрида, можно высказать предположение, что часть водорода находится в виде атомарного раствора, другая часть входит в состав кристаллической решетки в виде химического соединения или твердого раствора внедрения. Вероятнее всего, что получение прочного твердого раствора водорода № 2 в никеле с искаженной кристаллической решеткой возможно только в случае совместного выделения на катоде никеля и водорода. Катодное насыщение металлургического никеля водородом дает только атомарный раствор водорода № 1 в никеле.

Электрохимические свойства электролитического никеля

Производились измерения потенциалов никеля в статическом состоянии, а также в процессе анодной поляризации металла. Измерения статических потенциалов производились при постоянной температуре в нормальных растворах химически чистого сульфата никеля.

Измерения потенциалов при анодной поляризации производились методом непосредственного отсчета потенциала на шкале гальванометра с очень большим сопротивлением. Схема изображена на рис. 3. Соотношение силы тока цепи, питающей ячейку электролиза через делитель напряжения, к силе тока, потребляемой цепью, в которой

очен каломельный электрод и гальванометр, было достаточно велико. Сила тока, ладываемая на электрод, менялась от $1 \cdot 10^{-6}$ до $2000 \cdot 10^{-6}$ А на 1 см². Сила тока і измерения менялась от $4 \cdot 10^{-9}$ до $200 \cdot 10^{-9}$ А. Гальванометр градуировался по рениям величин э. д. с. компенсационным способом; однако измерение потенциа- этим методом было невозможно ввиду их быстрого изменения, что и вызвало при- ение гальванометра с высоким сопротивлением.

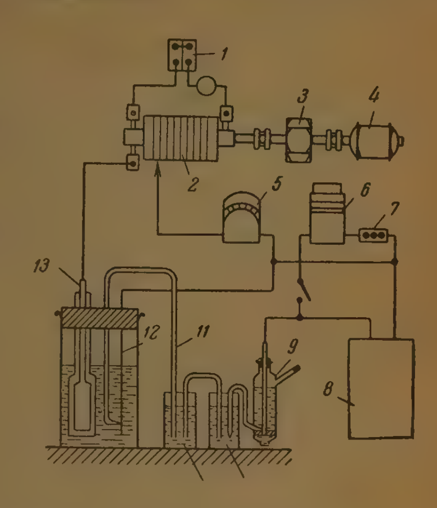


Рис. 3. Схема установки для измерения потенциалов; *1* — аккумулятор, *2* — вращающийся реохорд, *3* — редуктор числа оборотов, *4* — электромоторчик, *5* — гальванометр, *6* — мультифлекс-гальванометр, *7* — дополнительные сопротивления: $0{,}5 \cdot 10^6$; $,0 \cdot 10^6$; $2{,}0 \cdot 10^6$ Ω, *8* — потенциометр с пятью декадами, *9* — электрод сравнения каломельный с насыщ. KCl, *10* — промежуточные сосуды, *11* — электролитические ключи, *12* — испытуемый электрод, *13* — вспомогательный электрод

Потенциалы электролитического никеля в среде водорода

Измерения производились в растворе химически чистого сульфата келя (не содержащего иона хлора), при различных концентрациях иона орода при постоянной температуре. Через сосуд непрерывно пропу- лся газообразный водород, не содержащий серы и тщательно очищен- й от кислорода.

Потенциал стабилизировался в течение нескольких десятков минут. зультаты показаны на рис. 4. Мы видим, что потенциал электролити- кого никеля зависит от величины pH, причем в интервале от pH = 2 pH = 6 эта зависимость выражается уравнением:

$$\varepsilon_1 = -0{,}012 + 0{,}058 \lg [H^+]. \quad (1)$$

При значениях pH от 0 до 2 значения потенциала не подчиняются этой висимости. Как видно из графика, значения потенциалов никеля совпа- от со значениями потенциала водородного электрода в интервале pH от 2 6. Таким образом никель в этом интервале pH является водородным ектродом. Он перестает быть таковым при значениях pH ниже двух. На м же графике приведены потенциалы образцов электролитического ни- ля, которые были нагреты в среде водорода до температуры 450 и 650° С. данных видно, что получаются значения потенциалов, более электропо- жительные, уклоняющиеся от линейной зависимости. Сделанные наб- дения позволяют рассматривать потенциал, образующийся на никеле, к компромиссный, вызванный комплексом реакций:

$$H \rightarrow H^+ + \ominus \quad \ldots \Phi_1, \quad (2)$$

$$Ni \rightarrow Ni^{++} + 2\ominus \quad \ldots \Phi_2, \quad (3)$$

$$H^+ + \ominus \rightarrow H \quad \ldots \Phi_3, \quad (4)$$

$$Ni^{++} + 2\ominus \rightarrow Ni \quad \ldots \Phi_4. \quad (5)$$

Величины от Φ_1 до Φ_4 соответственно обозначают скорости реакций.

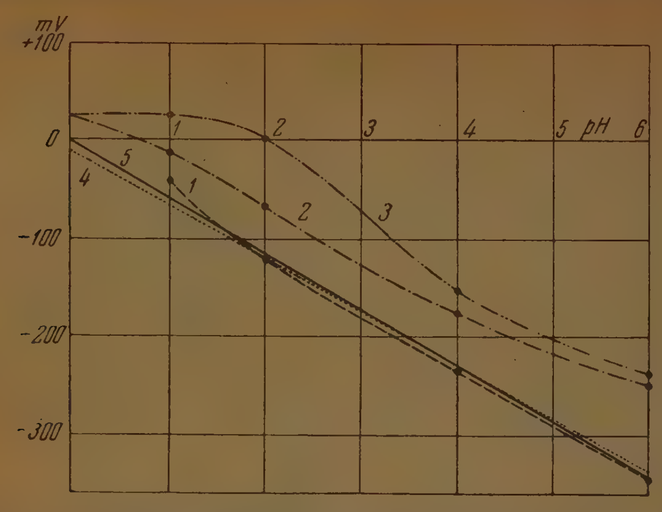


Рис. 4. Потенциалы на электрохимическом никеле в зависимости от pH электролита в среде водорода; 1 — никель, обработанный H_2 при 20° C; 2 — никель, обработанный H_2 при 450° C; 3 — никель, обработанный H_2 при 650° C; 4 — компромиссный потенциал Ni при 20° C, рассчитанный по формуле (1); 5 — равновесный потенциал водородного электрода при 20° C

Скорости реакций обмена могут быть выражены как экспоненциальны зависимости от величин энергии активации [4]:

$$\left.\begin{aligned}\Phi_1 &= k_1 \exp\frac{\alpha_1\Delta\varepsilon_1 F}{RT},\\ \Phi_2 &= k_2 \exp\frac{\beta_2\Delta\varepsilon_2 2F}{RT},\\ \Phi_3 &= k_3\,[H^+]\exp\frac{-\alpha_3\Delta\varepsilon_3 F}{RT},\\ \Phi_4 &= k_4\,[Ni^{++}]\exp\frac{-\beta_4\Delta\varepsilon_4 2F}{RT}.\end{aligned}\right\}\quad (6)$$

Из приведенных данных очевидно, что для электролитического никеля в интервале pH от 2 до 6 значения Φ_2 и Φ_4 практически равны нулю. Поэтому компромиссный потенциал на никеле в среде водорода определяется равенством

$$\Phi_1 = \Phi_3. \quad (7)$$

В условиях, когда в реакции обмена принимает участие только ион водорода, значение компромиссного потенциала в равновесном состоянии может быть выражено: $\varepsilon_к = \Delta\varepsilon_1 = \Delta\varepsilon_3$, подставляя значения из (6) соответственно в равенство (7). Логарифмируя это равенство, решаем в отношении $\varepsilon_к$, принимая во внимание, что $\alpha_1 + \alpha_3 = 1$, получаем

$$\varepsilon_к = \frac{RT}{F}\ln\frac{k_3}{k_1} + 0{,}058\lg[H^+], \quad (8)$$

о совпадает с выражением (1), выведенным из экспериментальных дан-
ıх. В данном случае $\varepsilon_к$ равен равновесному водородному потенциалу
никеле.

В том случае, когда в реакциях обмена принимают участие только ионы
келя, выражение потенциала выводится из условия $\Phi_2 = \Phi_4$ и прини-
ет значение равновесного никелевого электрода:

$$\varepsilon_к = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k_4}{k_2} + \frac{RT}{2F} \ln [Ni^{++}]. \qquad (9)$$

При pH < 2 в среде водорода и для отожженного никеля в более ши-
ком диапазоне pH наблюдаются отклонения от зависимости (8). В обмене
аствуют не только реакции (1) и (3), но и (2) и (4), однако $\Phi_1 \neq \Phi_3$;
$\neq \Phi_4$, т. е. в раствор могут переходить ионы никеля, а из раствора
стично выделяться водород. В этом случае значение компромиссного
тенциала должно лежать между крайними значениями, выраженными
авнениями (8) и (9). Значение компромиссного потенциала выводится
условия:

$$\Phi_1 + \Phi_2 = \Phi_3 + \Phi_4. \qquad (10)$$

Выражение для компромиссного потенциала $\varepsilon_к$ может быть получено
едующим путем: в выражение (10) подставляются значения Φ_1, ...
Φ_4 из (6), разложенные в ряды. Подставляется величина $\Delta\varepsilon \neq \varepsilon_к - \varepsilon_р$,
е $\varepsilon_р$ является равновесным потенциалом для данной электрохимической
акции.

Эти значения подставляются в полученное выражение, которое
шается в отношении $\varepsilon_к$.

В полученное выражение вводятся выражения для $\varepsilon_р^{H}$ и $\varepsilon_р^{Ni}$, равные
ответственно

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_р^{Ni} &= \varepsilon_0^{Ni} + \frac{RT}{2} \ln [Ni^{++}], \\ \varepsilon_р^{H} &= \varepsilon_0^{H} + \frac{RT}{F} \ln [H^+], \end{aligned}\right\} \qquad (11)$$

е $\varepsilon_0^{H} \neq 0$, так как он является нормальным потенциалом водорода на
ıкеле.

Приводим окончательное выражение:

$$\varepsilon_к = A\varepsilon_0^{H} + B\varepsilon_0^{Ni} + A\frac{RT}{F} \ln [H^+] + B\frac{RT}{2F} \ln [Ni^{++}] +$$
$$+ (A + B)\frac{RT}{F} (k_3 [H^+] + {}^1/_2 k_4 [Ni^{++}]). \qquad (12)$$

Постоянные A и B являются более сложными выражениями, в которые
оответственно входят постоянные и коэффициенты из выражений (6).
случае отсутствия реакций обмена ионами никеля величины Φ_2 и Φ_4
авны нулю; следовательно, B и k_4 равны нулю. Выражение (12) преобра-
уется в уравнение, аналогичное выражению (8).

Выражение (12) является уравнением второго порядка. По мере уве-
ичения значений Φ_2 и Φ_4 возрастают слагаемые, относящиеся к никелю, а
начения $\varepsilon_к$ для различных pH все больше отдаляются от значений, полу-
аемых из выражений (8) и (1). Это хорошо видно из данных, приведенных
а рис. 4.

Потенциал электролитического никеля в присутствии кислорода воздуха

Электрод из электролитического никеля опускался в раствор химически
истого сульфата никеля. Потенциал измерялся периодически; его изме-

нения нанесены на графике (рис. 5). Время отложено на оси абсц[иссы] в логарифмической шкале.

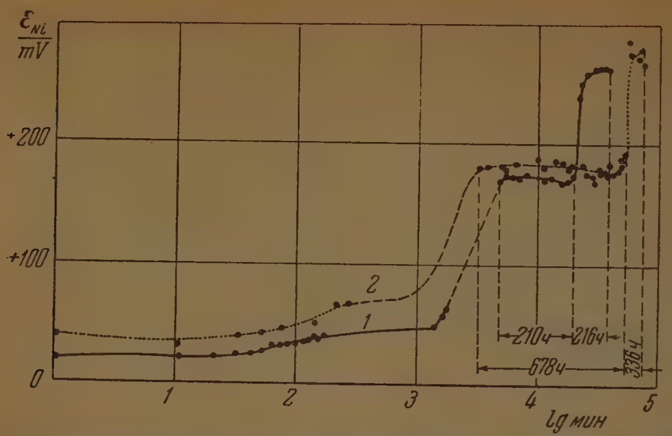


Рис. 5. Потенциалы на электролитическом никеле в нормальном никелевом электролите с pH = 3 в зависимости от времени испытания. Условные обозначения: *1* — чистый электролитический никель (образец № 1), *2*—то же (образец № 2)

В течение 1000 мин. потенциал сохраняет значение 0,02—0,03 V, затем потенциал поднимается до значения 0,18—0,19 V, причем этот период стабилизации потенциала продолжается от 200 до 670 час. Затем следует еще один подъем потенциала с последующей стабилизацией до 0,26—0,28 V.

В данном случае картина электрохимических реакций, определяющих значение компромиссного потенциала, усложнена тем, что в электролите растворен кислород.

Можно предполагать наличие следующих электрохимических реакций, определяющих обмен:

$$H \rightarrow H^+ + \ominus \ldots \Phi_1,$$

$$Ni \rightarrow Ni^{++} + 2\ominus \ldots \Phi_2,$$

$$H^+ + \ominus \rightarrow H \ldots \Phi_3,$$

$$Ni^{++} + 2\ominus \rightarrow Ni \ldots \Phi_4,$$

$$\left.\begin{array}{r} O_2 + 2H_2O + 2\ominus \rightarrow H_2O_2 + 2OH \\ O_2 + 2H^+ + 4\ominus \rightarrow 2OH^- \\ H_2O_2 + 2H^+ + 2\ominus \rightarrow 2H_2O \end{array}\right\} \Phi_5$$

Стабилизация потенциала возможна при условии:

$$\Phi_1 + \Phi_2 = \Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5.$$

В первый период формирования электрода высокая скорость образования ионов водорода Φ_1 компенсирует количество образующихся ионов гидроксила. Потребность в ионах водорода для реакций освоения кислорода и перекиси водорода несомненно велика, причем величина Φ_5, выраженная в кулонах, бесспорно значительна. Этот первый период «нейтрализации» продуктов реакции восстановления кислорода образующимися

ами водорода, вероятнее всего, характеризуется компромиссным по-циалом, в основном определяемым равенством:

$$\Phi_1 + \Phi_2 = \Phi_5.$$

Реакции, отвечающие обмену Φ_2 и Φ_4, имеют место в той мере, в какой определяется мономолекулярным слоем кислорода на никеле. Реак-я Φ_3 подавлена комплексом реакций Φ_5.

По мере израсходования электрохимически активного водорода в элек-олитическом никеле нарушается компенсация продуктов реакций Φ_5. быток OH^- вызывает образование пленки $Ni(OH)_2$, затрудняющей отекание реакций Φ_1 и Φ_2.

Абсолютные значения сумм $\Phi_1 + \Phi_2 = \Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5$ падают. Обмен зершается за счет Φ_1 и Φ_2,—с одной стороны, и Φ_5, — с другой. Устанав-вается компромиссный потенциал, близкий к потенциалу равновесия акции восстановления кислорода.

Наконец, наступает окончательная пассивность металла с значитель-м понижением силы тока обмена и установлением потенциала, близкого комплексу реакций (5).

Чрезвычайно интересна для характеристики потенциала никеля его висимость от значения pH. Опыт производился следующим образом: келевый электрод опускался в раствор $NiSO_4$ с pH = 6. Измерялся абилизировавшийся потенциал. Затем раствор в сосуде сливался и за-нялся раствором сульфата с pH = 4, производилось измерение стаби-зировавшегося потенциала и т. д. Было установлено, что при значениях [от 6 до 2,3 стабилизирующийся потенциал равен +0,20 до +0,22 V. эи pH = 2,31 происходит резкое падение значений стабилизировавше-ся потенциала до +0,04—0,06 V.

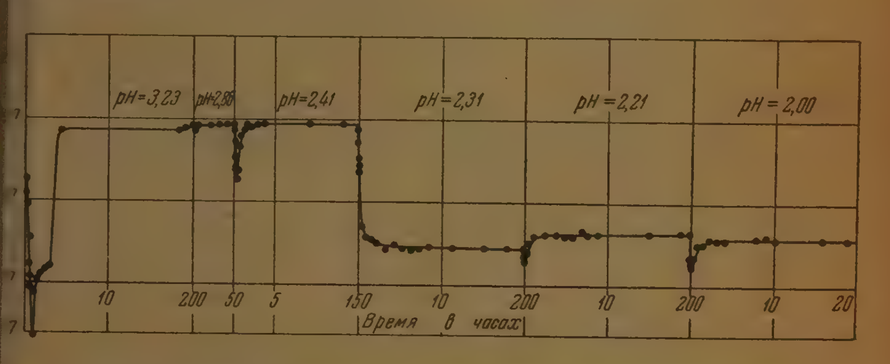


Рис. 6. Потенциалы на электролитическом никеле в зависимости от pH электролита и времени испытания

На рис. 6 показаны значения в интервале pH от 3,23 до 2,00. Это ин--ресное явление можно объяснить следующим образом: в интервале pH : 6 до 2,41 концентрация ионов водорода недостаточна для того, чтобы) второй и третьей стадии стабилизации потенциала (рис. 5) компенси-эвать образование ионов гидроксила и предотвратить образование проч-ых пассивных пленок на никеле. При pH = 2,31 и ниже количество ионов эдорода возрастает настолько, что количество OH^- компенсируется из-ытком H^+, и пассивность никеля определяется молекулярным слоем ислорода. Потенциал определяется как компромиссный потенциал ре-кций $Ni \rightleftarrows Ni^{++} + 2\ominus$ и $H \rightleftarrows H^{\cdot} + \ominus$.

Анодная поляризация электролитического никеля

Электрод из электролитического никеля подвергался анодной поляризации при непрерывном измерении потенциала на электроде. Измерения производились с применением схемы, показанной на рис. 3.

Результаты приведены на рис. 7. При pH в растворе, равном от 6 до 2, наблюдается пассивность металла при ничтожных силах тока. Лишь при pH = 1,16 наблюдалось анодное растворение никеля, но при силе тока ~0,05 mA на 1 см² он пассивировался, и потенциал на аноде возрос до значений, отвечающих разряду гидроксил-иона.

Особенно хорошо видно поведение электролитического никеля из анализа кривых изменения силы тока и потенциала, записанных во времени (рис. 8). Потенциал от значения +0 10 V возрастает до значения +0,30 V. Одновременно возрастает и сила тока до значения $13 \cdot 10^{-6}$ A. Затем наступает падение силы тока до величины $2—3 \cdot 10^{-6}$ A при непрерывном росте значения потенциала. При значении потенциала, отвечающем массовому разряду гидроксила, начинается подъем кривой значений силы тока.

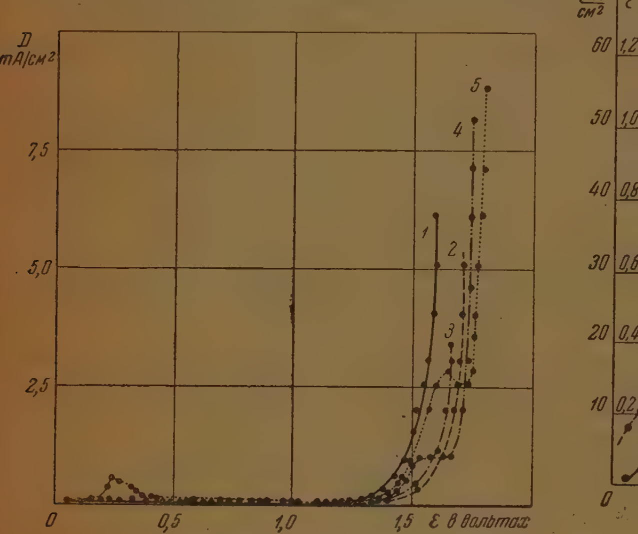


Рис. 7. Анодные потенциалы при поляризации электролитического никеля. 1—pH = 6,28; 2 — pH = 3,98; 3 — pH =3,24; 4 — pH = 2,18; 5 — pH = 1,16

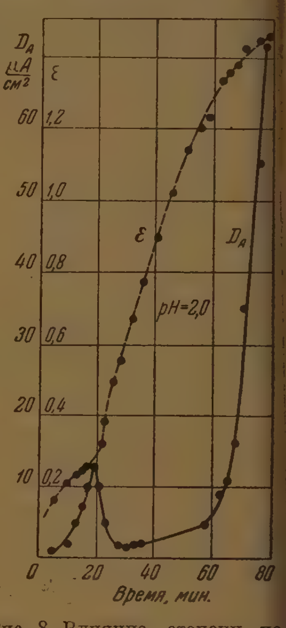


Рис. 8. Влияние степени поляризации электролитического никеля на анодный потенциал и плотность тока

Наблюдается, следовательно, сильнейшее торможение реакции образования ионов никеля при анодной поляризации электролитического никеля.

Электрохимические свойства металлургического никеля. Измерение потенциалов в среде, насыщенной водородом

Потенциалы металлургического никеля измерялись в 1 *N* растворе химически чистого сульфата никеля. По полученным данным построена кривая зависимости потенциалов от величины pH (рис. 9). На этом же рисунке приведены для сравнения значения потенциалов электролитического

келя, измеренных при этих же условиях. Из сопоставления данных вид- что полученная зависимость не отвечает уравнению (8) и является им из решений уравнения (12) для компромиссного потенциала,

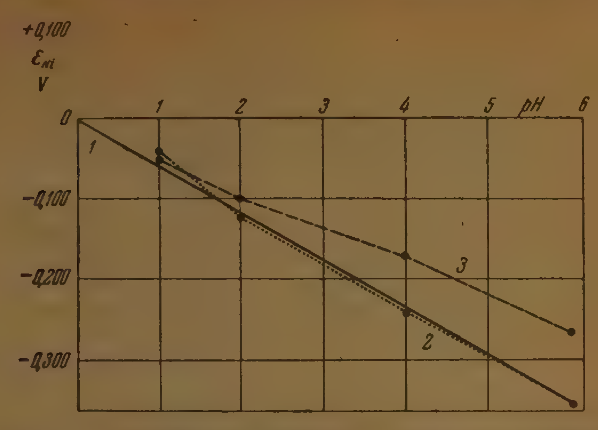


Рис. 9. *1* — равновесные потенциалы водородного электрода при 20° C; *2* — потенциалы на электролитическом никеле в среде H_2 при 20° C; *3* — потенциалы на металлургическом никеле в среде H_2 при 20° C

е. в данном случае при всех значениях pH скорости Φ_2 и Φ_4 имеют щественные значения.

Измерение потенциалов металлургического никеля в растворах, насыщенных воздухом

Потенциал металлургического никеля в 1 *N* растворе $NiSO_4$ устанавливается в течение нескольких часов, в пределах значений 0,18—0,28 V зависимости от pH (рис. 10).

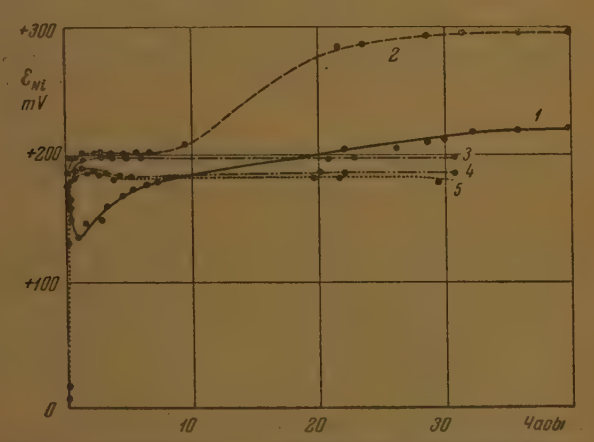


Рис. 10. Потенциалы на отожженном электролитическом никеле в зависимости от pH электролита и времени испытания. *1* — pH = 6,58; *2* — pH = 4; *3* — pH = 3,2; *4* — pH = 2,5; *5* — pH = 2,0

Нужно отметить, что при переходе от pH = 2,5 к pH = 2,0 не наблюдается резкого изменения потенциала, как это было в случае электролитического никеля. Вероятнее всего это вызвано тем, что в сочетании электрохимических реакций, (2), (3), (4), (5), практически отсутствует реакция (2) и значительно выше значение Ф, так как реакция (3) является основным компенсатором зарядов, потребляемых комплексом реакций (3).

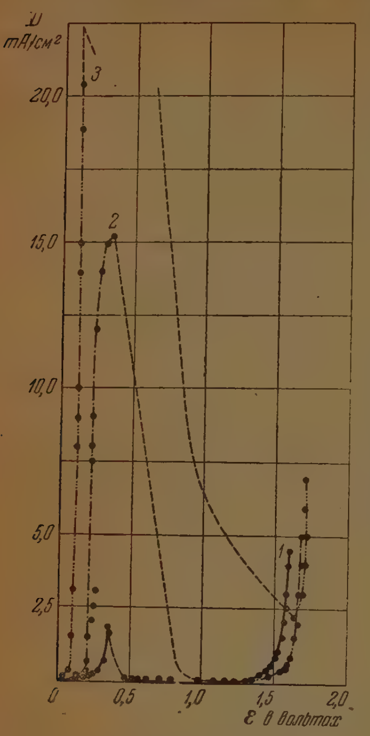


Рис. 11. 1 — pH = 6,28; 2 — pH = = 3,24; 3 — pH = 1,16

Анодная поляризация металлургического никеля

Опыты проводились в условиях аналогичных изучению электролитического никеля. Данные приведены на рис. 11. При pH = 6,2 пассивность наступает при 2,0 mA (на 1 см²). При меньших pH пассивность наступает при 15—80 mA на 1 см². Следовательно, металлургический никель значительно активнее по сравнению с электролитическим. Интересно отметить, что эта внезапная пассивность во всех случаях наступает при потенциале на аноде, близком к +0,30 V. Такой величины потенциала можно достигнуть в случае поляризации электролитического никеля при силе тока порядка $10 - 15 \cdot 10^{-6}$ A/см², а в случае металлургического при $2500 - 80000 \cdot 10^{-6}$ A/см².

Анодная поляризация металлургического никеля, вторично насыщенного водородом

Данные приведены на рис. 12; из этих данных видно, что при вторичном насыщении водородом сохраняется активность металлургического никеля.

О природе водорода в никеле и влиянии его на электрохимические свойства

Сопоставление количества водорода в металле, содержащегося в двух формах, с данными рентгенограмм приводит к выводу, что водород, слабо связанный с металлом и удаляемый при низкой температуре, является адсорбированным водородом или атомарным раствором водорода в металле. Этот вид водорода не влияет на характер кристаллической решетки металла и не влияет на электрохимические свойства никеля. Металлургический никель сохраняет высокую активность независимо от содержания в нем водорода этого вида.

Уравнение, выведенное А. Н. Фрумкиным, связывает величину силы тока обмена с величиной поляризации

$$\Delta\varepsilon = -\frac{RT}{nF}\,\frac{i}{i_{об}}.$$

Рассматривая кривые зависимости потенциала от плотности тока, ...тые при анодном растворении металлургического никеля (рис. 11 и 12), ... видим, что при возрастании силы тока от нуля до 15 000·10⁻⁶ А, по...циал анода изменяется на 0,05—0,2 V. При анодном растворении элек...литического никеля потенциал изменяется на 0,2 V при изменении силы ...а от нуля до 15·10⁻⁶ А (рис. 7).

Таким образом, не взирая на то, что потенциал металлургического ни...ля смещен от равновесного нормального —0,23 V до значения + 0,1 V, ...годаря наличию молекулярного слоя кислорода, мы все же констати...ем наличие высоких сил токов обмена за счет реакций (3)—(5).

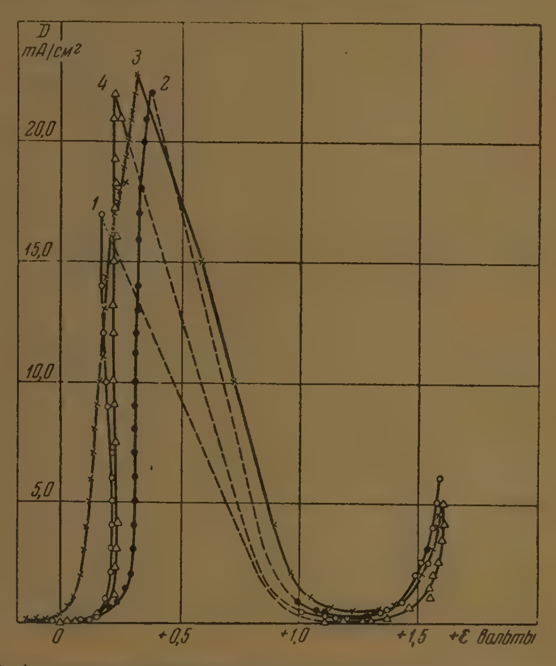


Рис. 12. *1* — металлургический никель, обработанный в атмосфере H_2 при 20° С в течение 24 час.; *2* — никель, обработанный H_2 на катоде в растворе 1*N* H_2SO_4 + 40 г / л K_2SO_4 в течение 1400 час.; *3* — никель, катодно обработанный H_2 в том же электролите в атмосфере H_2 в течение 60 час.; *4* — никель, не обработанный H_2

Наоборот, электролитический никель характеризуется весьма малыми ...лами тока обмена (даже при низких значениях pH).

Электролитический никель содержит водород первого вида, но, кроме ...го, содержит водород в форме, которая искажает кристаллическую ре...тку металла, и, как видно из приведенных данных, заметно изменяет ...ектрохимические свойства никеля, делая его более пассивным. По ха...ктеру искажения решетки можно предполагать, что при внедрении ...отонов в решетку образуется твердый раствор с обобществлением ва...нтных электронов, но с повышенной плотностью заряда вокруг прото...в. Столь высокая пассивность электролитического никеля может быть ...ъяснена тем, что протоны в кристаллической решетке на поверхности ...исталлов создают электрические поля, значительно сильнейшие, чем ...разуют ионы никеля. Эти поля благоприятствуют образованию более ...отного двойного электрического слоя с атомами кислорода или гидро...илами, препятствующего реакциям обмена и повышающего поляризацию ...ри процессе образования ионов никеля.

Можно представить себе следующую картину: в процессе разряда на катоде катионы никеля входят в кристаллическую решетку металла при совместном разряде катионов водорода. Катионы водорода, освободившегося от гидратных оболочек, представляют собой протоны с радиусом порядка $1 \cdot 10^{-13}$ см. Одна часть протонов адсорбируется поверхностью кристаллов никеля, нейтрализуется электронами, образует атомы, которые частично растворяются в металле или образуют молекулы. Другая часть протонов входит в кристаллическую решетку вместе с ионами никеля и образует твердый раствор внедрения.

При практическом использовании никеля было замечено, что металлургический никель заметно корродирует в условиях, при которых осадок электролитического никеля совсем не обнаруживает коррозии. Это различие электрохимических свойств металлургического и электролитического никеля становится объяснимым в свете полученных данных.

Выводы

1. Выполнен анализ электролитического никеля на водород. Показано, что часть водорода удаляется при 400—500°, другая часть при 700—1000° С.

2. Показано, что металлургический никель, из которого удален водород, может быть вновь им насыщен методом катодной поляризации. Однако водород, введенный в никель, удаляется при 400—500° С.

3. Изучены рентгенограммы электролитического и металлургического никеля. Рентгенограмма, снятая с электролитического никеля, указывает на наличие твердого раствора переменного состава, в то время как рентгенограмма металлургического никеля по характеру линий совпадает с данными рентгенограмм, снятых с чистого никеля.

4. Данные исследования электродных потенциалов показывают, что электролитический никель отличается высокой пассивностью, в то время как никель металлургический более активен.

5. Высказаны предположения относительно образования раствора атомарного водорода в никеле, не влияющего на снижение электрохимической активности металла, и относительно образования твердого раствора внедрения, в который водород входит в виде протонов. Этот вид твердого раствора обусловливает высокую степень пассивности.

Ленинградский политехнический институт
им. М. И. Калинина

Поступила
11.IV.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. M. M. Haring a. N. Bousche, Journ. Phys. Chem., **33**, 161, 1929.
3. Ю. В. Баймаков, Заводская лаборатория, № **11**, 1949.
3. J. M. Mellor, A comprehensive treatise on anorgan. a. theoret. chemistry, 15,
4. Н. Фрумкин, Труды 2-й Всесоюзной конференции по коррозии, 1940, 1.

КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ ДИМЕТИЛАЦЕТИЛЕНИЛКАРБИНОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Д. В. Сокольский и Л. А. Бувалкина

Система, в которой протекает реакция каталитической гидрогениза-ия в жидкой фазе, состоит из непредельного соединения, растворителя, рдого катализатора и газообразного водорода. Для того чтобы про-ошла реакция гидрирования, необходимо, чтобы и водород и непредель-е соединение продиффундировали к поверхности катализатора, адсорби-вались ею, прореагировали, и произошла десорбция продуктов реак-ии.

Для реакций, протекающих в жидкой фазе, часто имеют место случаи, гда весь этот сложный каталитический процесс в целом будет отражать кономерности диффузии реагентов из объема к поверхности катализатора, суммарная скорость процесса при этом будет равна скорости диффузии. этом случае реакция будет итти в «диффузионной» области [1].

Исключение диффузии позволяет выделить в чистом виде кинетику акции и определить так называемую «кинетическую» область реакции, которой скорость реакции отражает кинетику непосредственно на по-рхности катализатора [1].

Поэтому, для того чтобы изучить истинную кинетику и механизм той и иной реакции, необходимо исключить диффузионные процессы. оследнего можно достичь путем изменения скорости перемешивания, мпературы, количества гидрируемого вещества и т. д.

С точки зрения разграничения «диффузионной и «кинетической» областей реакции оцессы гидрирования исследовались в работах С. Ю. Еловича, Г. М. Жабровой и И. Гольданского [2—4] и в работах Д. В. Сокольского и его сотрудников [5—7]. одной из первых работ С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва [2] изучали кинетику гидри-вания стирола в растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии катализатора Pt $BaSO_4$. Скорость гидрирования стирола подчинялась уравнению нулевого порядка, ичем нулевой порядок сохранялся при изменении числа качаний от 100 до 600 минуту. Было показано, что при малой интенсивности перемешивания от 100—490 чаний в минуту реакция гидрирования стирола протекает в «диффузионной» обла-и по водороду и в «кинетической» — по непредельному соединению. При большой тенсивности перемешивания (выше 490 качаний в минуту) скорость реакции не за-сит от интенсивности встряхивания.

В «кинетической» области кажущаяся энергия активации, рассчитанная графи-ски в интервале температур 20—100° С, оказалась равной 5000±1000 кал/моль. «кинетической» области скорость реакции была прямо пропорциональна количеству тализатора при изменении последнего от 0,0018 до 0,036 г в расчете на металли-скую платину.

Дальнейшее изучение влияния гидродинамических факторов на скорость гидри-вания непредельных органических соединений нашло свое отражение в работе И. Гольданского и С. Ю. Елович [3], посвященной гидрированию олеиновой кислоты растворе ледяной уксусной кислоты в присутствии Pt на $BaSO_4$. В этой работе было оказано, что положение границы между «диффузионной» и «кинетической» областью висит от температуры и количества катализатора.

В «кинетической» области скорость реакции пропорциональна количеству катали-тора, в «диффузионной» — она стремится к предельной величине. Подобная зависи-ость была найдена также Дэвисом и сотрудниками [8] при гидрировании триметил-илена в присутствии окиси платины в растворе смеси 95% этилового спирта и 5% ме-

тилового спиртов и в работах Д. В. Сокольского и его сотрудников [5—7] при гидрировании коричной кислоты в растворе 96% этилового спирта на скелетном никелевом катализаторе и при разложении диазониевых солей металлической медью.

В настоящей работе была поставлена задача — на примере гидрирования диметилацетиленилкарбинола в присутствии скелетного никелевого катализатора изучить влияние скорости перемешивания на скорость реакции и установить связанную с этим влиянием зависимость от температуры, количества гидрируемого вещества и количества катализатора.

Экспериментальная часть

Аппаратура, исходные продукты и методика

Процесс гидрирования диметилацетиленилкарбинола в жидкой фазе проводился в приборе, изображенном на рис. 1. Основными частями этой установки являлись газовая бюретка, снабженная водяной рубашкой для поддержания постоянной температуры, и собственно прибор для гидрирования — «утка». «Утка» помещалась в термостат 0,1 м³ и укреплялась в отверстиях штока при помощи латунного крепления. Термостат наполнялся водою и обеспечивал точность температуры в пределах ±0,1 °С.

Реакционный сосуд — «утка» — приводился в сильное равномерное встряхивание при помощи электромотора в 0,25 kW. Конструкция аппарата для встряхивания позволяла осуществлять изменение числа качаний «утки» от 200 до 1600 односторонних

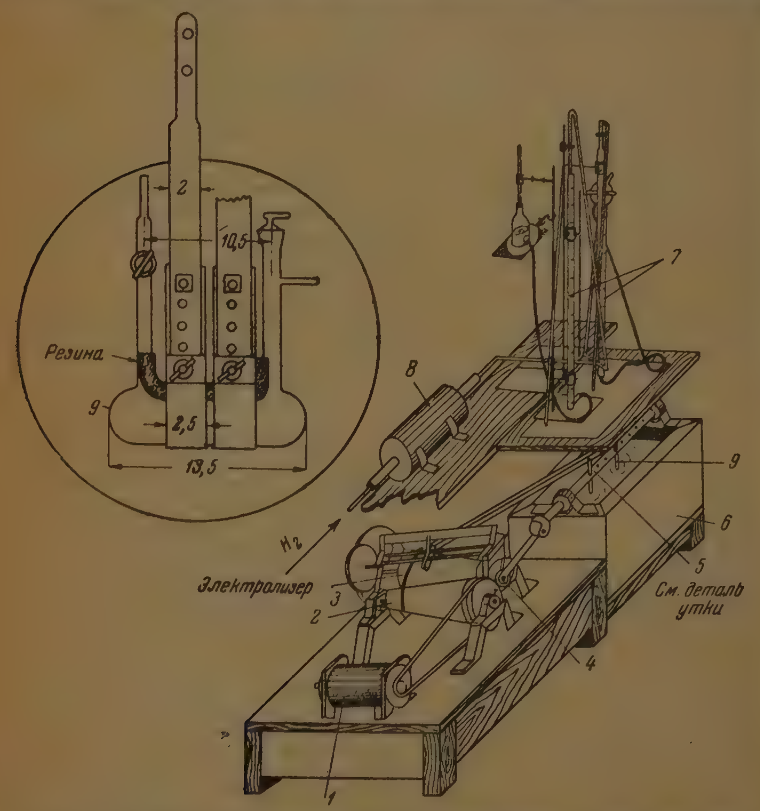


Рис. 1. Прибор для каталитического гидрирования в жидкой фазе. *1* — мотор; *2* — первый конус; *3* — второй конус; *4* — эксцентрик; *5* — шток; *6* — железный термостат; *7* — измерительные бюретки; *8* — электропечь; *9* — утка

качаний в минуту. Длина качания «утки» во всех опытах равнялась 5,2 см. Регистрация числа «качаний «утки» производилась тахометром. Измерительной частью прибора

лялась газовая бюретка с уравнительной склянкой, наполненные водой. Гидриро-ние проводилось чистым электролитическим водородом, который для удаления сле-в влаги и кислорода пропускался через осушительные колонки с хлористым каль-ем, едким натром и через раскаленную фарфоровую трубку, наполненную кусоч-ми меди или палладированного асбеста.

Диметилацетиленилкарбинол характеризовался следующими константами:

$$T_k = 103\text{—}104^\circ\ C \text{ при } 693 \text{ мм},$$
$$n_D^{21} = 1{,}4180,\quad d_4^{20} = 0{,}8613.$$

В качестве растворителя применялся 96% этиловый спирт, предварительно пере-анный с дефлегматором. Скелетный никелевый катализатор готовился путем выщела-вания алюминия из сплава Ni — Al (30% Ni и 70% Al).

Методика приготовления активного катализатора из сплава заключалась в следую-м: 1 г тонко измельченного сплава Ni—Al ($d = 0{,}5$—1 мм) помещался в маленькой про-рочке в колбу Кьельдаля, содержащую 80 см³ 20% NaOH; последняя предварительно греваласъ на кипящей водяной бане. Выщелачивание производилось на водяной ки-щей бане в течение 2 час., после чего щелочь сливалась, и полученный таким образом тализатор промывался 4 раза дестиллированной водой (по 100 см³ каждый раз) атем еще 2 раза этиловым 96% спиртом (по 10 см³). При промывке декантацией часть ких частиц катализатора теряется, и активность его снижается. Для предотвра-ния потерь катализатора все промывные воды отстаивались, и осевшие со временем стички катализатора присоединялись к общей массе катализатора.

Порядок прибавления реагентов в реакционный сосуд («утку») был следующий: катализатору, перенесенному в «утку», добавлялось 20 см³ 96% этилового спирта. термостате устанавливалась необходимая для опыта температура ($t^\circ = 0^\circ$ достигалась тем наполнения термостата льдом). Далее воздух из реакционной системы вытеснял-током водорода путем пропускания через систему от 600—800 см³ H_2 (испытание чистоту водорода).

Последующей операцией являлось предварительное насыщение катализатора во-родом, которое необходимо для приведения катализатора к стандартному состоянию. атализатор встряхивался в течение 15 мин. при скорости перемешивания 30 кач./мин. При этом водорода поглощалось от 2—5 см³. После насыщения катализа-ра водородом в «утку» в токе водорода вносилось гидрируемое вещество и еще 5 см³ илового спирта. Моментом начала гидрирования считалось включение мотора, приво-вшего в равномерное качание «утку», после чего производился отсчет расхода дорода (по бюретке) за 1 мин. Окончание гидрирования определялось отсутствием менения уровня воды в бюретке в течение нескольких минут.

Результаты экспериментов

Реакция гидрирования диметилацетиленилкарбинола протекает по едующему уравнению:

$$(CH_3)_2C(OH){-}C{\equiv}CH + H_2 \rightarrow (CH_3)_2C(OH){-}CH{=}CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OH}{C}}{-}CH_2{-}CH_3$$

Диметилацетиленилкарбинол   Диметилвинилкарбинол   Изоамиловый спирт

На рис. 2 изображены кривые, которые отражают течение реакции дрирования диметилацетиленилкарбинола во времени при $t_{оп} = 0^\circ$ C. ь абсцисс этих кривых представляет суммарный объем водорода, во-едшего в реакцию, а ось ординат — скорость реакции в см³/мин. Из рис. 2 дно, что при температуре 0° C реакция хорошо описывается уравнением левого порядка, так как скорость гидрирования диметилацетиленил-рбинола, выраженная в см³/мин, была постоянной вплоть до поглощения чти $^2/_3$ теоретически необходимого водорода (по расчету при нормальных ловиях для гидрирования 0,1723 г диметилацетиленилкарбинола в изо-иловый спирт требуется 91,9 см³), причем излома, отвечающего переходу ойной связи в двойную, не наблюдается. На рис. 2 также показана спроизводимость опытов, проведенных в совершенно аналогичных усло-ях.

При $t_{оп} = 25^\circ$ C реакция также описывается уравнением нулевого рядка. После установления порядка реакции изучалось влияние ско-

рости встряхивания реакционной смеси на скорость гидрирования димети[лацетиленилкарбинола] ацетиленилкарбинола при температуре 0° и 25° С. Условия гидрирован[ия] для опытов, представленных на рис. 3, следующие: диметилацетилени[лкарбинола] карбинола 0,1723 г; Ni — катализатора — 0,3 г; растворителя, 96% этил[о]вого спирта — 25 мл. Результаты этих опытов можно представить в ви[де] кривых, показывающих влияние скорости перемешивания (качаний/мину[ту]) на скорость гидрирования диметилацетиленилкарбинола $\left(\frac{\Delta V_0}{\Delta t}\right.$ см³/мин (рис. 3). Из кривых видно, что при гидрировании диметилацетиленилкар[бинола] бинола при 0° с увеличением интенсивности перемешивания (210—520 кач./мин) скорость гидрирования возрастает, т. [е.] реакция протекает в «диффузионно[й] области». Начиная с 520 кач./мин., кон[]станта скорости реакции остается посто[]янной, и реакция протекает в «кинетиче[]ской» области. При температуре опыта 25° С переход из «диффузионной» област[и]

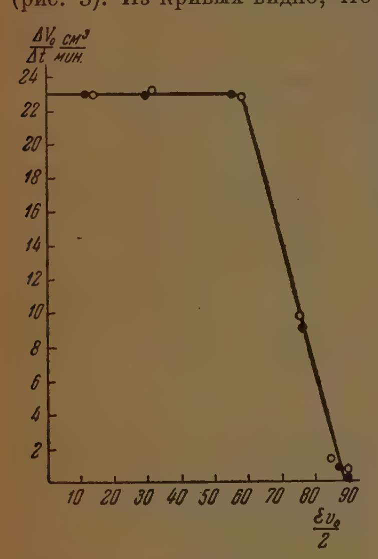


Рис. 2. Изменение скорости реакции гидрирования во времени при температуре 0°. По оси абсцисс отложен объем прореагировавшего водорода

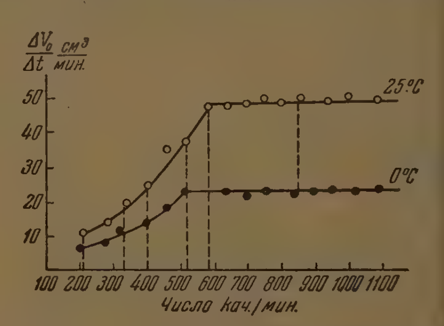


Рис. 3. Влияние скорости перемешивания на скорость гидрирования диметилацетиленилкарбинола

в «кинетическую» наблюдается при больших скоростях перемешивани[я] 580 кач./мин.).

При температуре опыта 25° С реакция гидрирования идет быстрее чем при температуре опыта 0° С. Повышение скорости реакции при данны[х] условиях приводит, в свою очередь, к появлению затруднений в своевре[]менном транспорте молекул водорода к поверхности катализатора, та[к] как скорость реакции при повышении температуры возрастает гораздо быстрее, чем скорость диффузии. Преодоление затруднений диффузии водорода осуществляется более интенсивным перемешиванием реакционной смеси (реакция идет в «кинетической» области).

На основании приведенных данных можно вычислить кажущуюся энергию активации в различных точках «диффузионных» областей и в «кинетической» области.

При интенсивности перемешивания, равной 210 кач./мин., и температуре опыта 0° С скорость гидрирования диметилацетиленилкарбинола, выраженная в см³/мин, равна 6 см³/мин, а при температуре опыта 25° С и той же скорости перемешивания скорость гидрирования равна 10,1 см³/мин, кажущаяся энергия активации, вычисленная между этими точками на кривых (рис. 3) по формуле Аррениуса:

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

вна 2961 кал/моль. Кажущаяся энергия активации, вычисленная при орости перемешивания 330 кач./мин., равна 3477 кал/моль, при 0 кач./мин. она равна 3747 кал/моль. Начиная с 580 кач./мин., энергия активации остается постоянной и равна 4733 кал/моль. С увечением интенсивности перемешивания в изученных нами пределах от 0—580 кач./мин. кажущаяся энергия активации растет линейно с еличением скорости перемешивания, но затем, при дальнейшем увечении скорости перемешивания, в пределах от 580—1080 кач./мин., еличение кажущейся энергии активации не происходит; она остается стоянной и равной 4733 кал/моль.

Для изучения влияния скорости перемешивания на скорость гидриваиия в зависимости от концентрации гидрируемого вещества была поавлена серия опытов при 0° С. Навески диметилацетиленилкарбинола каждом опыте этой серии брались 0,5168 г, т. е. в 3 раза больше, чем предыдущей серии опытов. Реция в этом случае также подняется уравнению нулевого подка вплоть до поглощения бое $^2/_3$ теоретически необходимого личества водорода.

Результаты второй серии опыв, проведенной с целью изучея влияния интенсивности перешивания на скорость гидрирония диметилацетиленилкарбила, показаны на рис. 4.

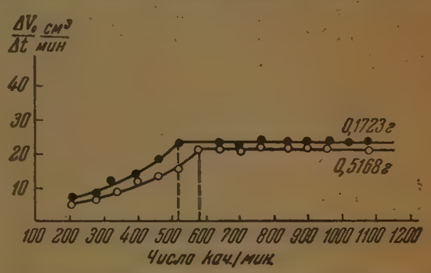


Рис. 4. Зависимость константы скорости гидрирования от интенсивности перемешивания реакционной смеси

Из рис. 4 видно, что константа орости гидрирования 0,5168 г метилацетиленилкарбинола с еличением интенсивности перемешивания от 204—520 кач./мин. непревно возрастает. Начиная с 520 до 1080 кач./мин., она остается постоянй и не зависит от дальнейшего увеличения скорости перемешивания.

Величины констант скорости гидрирования как 0,1726 г, так и 0,5168 г метилацетиленилкарбинола при одинаковых скоростях встряхивания гки» и прочих равных условиях имеют близкие значения. При навеске метилацетиленилкарбинола 0,1723 г в растворе 96% этилового спирта реход из «диффузионной» в «кинетическую» область совершается при 0 кач./мин. С увеличением количества непредельного соединения ,5168 г диметилацетиленилкарбинола) этот переход происходит при 0 кач./мин.

Казалось бы на первый взгляд, что увеличение количества гидрируего вещества будет способствовать более раннему переходу границы иффузионной» области в «кинетическую». В действительности же, как казывают экспериментальные исследования, с увеличением количества метилацетиленилкарбинола переход «диффузионной» области в «кинетическую» совершается позднее. Это становится понятным, если учитыть диффузию не только непредельного соединения, но и диффузию дорода к поверхности катализатора. Последняя, очевидно, при гидривании большего количества непредельного соединения является лимирующей стадией процесса. В самом деле, молекулы водорода, прежде м продиффундировать к поверхности катализатора, должны пройти рез две поверхности раздела: газ — жидкость и жидкость — твердое ло, молекулы же непредельного соединения проходят только одну порхность раздела: жидкость — твердое тело. Поэтому в ходе реакции ледствие диффузионных затруднений может иметь место запаздывание ффузии водорода в сравнении с диффузией непредельного соединения. орость гидрирования здесь, очевидно, определяется скоростью подда к поверхности катализатора молекул водорода. Преодоление этой

лимитирующей стадии — диффузии водорода к поверхности — может бы[illegible] осуществлено только дальнейшим увеличением интенсивности перемеш[illegible] вания (в нашем случае до 580 кач./мин.).

Можно думать, что реакция гидрирования диметилацетиленилкарб[illegible] нола в количестве 0,5168 г при скорости перемешивания в интерва[illegible] от 520 до 580 кач./мин. идет в «кинетической» области по непредельном[illegible] соединению и в «диффузионной» — по водороду. При интенсивности пер[illegible] мешивания от 580 кач./мин. и более происходит преодоление лимитиру[illegible] щей стадии диффузии водорода, и реакция по обоим компонентам прот[illegible] кает в «кинетической» области.

Следующим этапом исследования явилось изучение влияния инте[illegible] сивности перемешивания реакционной смеси на скорость гидрировани[illegible] диметилацетиленилкарбинола (в воде) в зависимости от количества кат[illegible] лизатора. Опыты проводились с навесками диметилацетиленилкарб[illegible] нола 0,1723 и количеством бидестиллированной воды 25 мл при температ[illegible] ре 0°. Результаты этого исследования представлены на рис. 5.

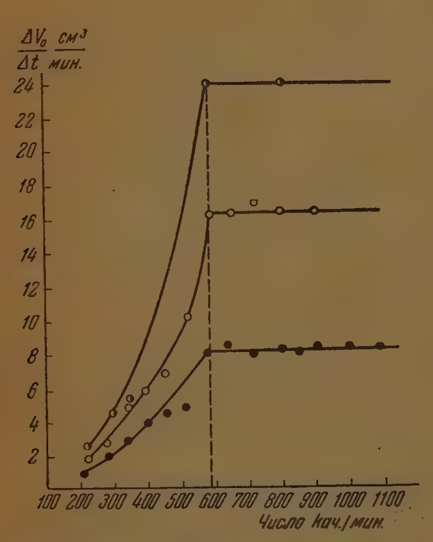


Рис. 5. Влияние скорости перемешивания на скорость гидрирования диметилацетиленилкарбинола в воде. ● — опыты, проведенные с 0,3 г Ni — Реней ○ — опыты, проведенные с 0,6 г Ni — Реней; ◑ — опыты, проведенные с 0,9 г Ni — Реней

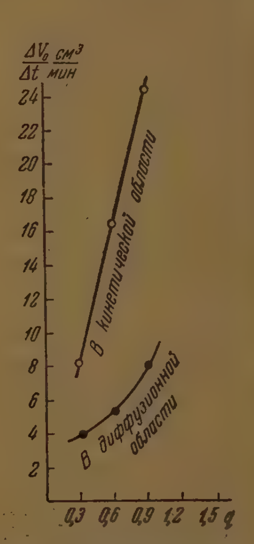


Рис. 6. Зависимость скорости гидрирования в диффузионной и кинетической областях от количества катализатора никель — Реней

Из рассмотрения кривых, изображенных на рис. 5, видно, что с увели[illegible] чением скорости перемешивания от 210 до 580 кач./мин. скорость гидри[illegible] рования диметилацетиленилкарбинола в воде возрастает, реакция прот[illegible] кает в «диффузионной» области.

С увеличением интенсивности перемешивания от 580 кач./мин. и выш[illegible] константа скорости гидрирования уже не зависит от скорости перемеши[illegible] вания, реакция протекает в «кинетической» области. В «диффузионной[illegible] области, особенно при небольших скоростях перемешивания, увеличени[illegible] количества катализатора оказывает малое влияние на увеличение кон[illegible] станты скорости гидрирования. В «диффузионной» области отмечаетс[illegible] криволинейная зависимость константы скорости гидрирования от коли[illegible] чества катализатора. В «кинетической» области скорость гидрирован[illegible]

метилацетиленилкарбинола изменяется прямо пропорционально с увеличением количества катализатора (рис. 5 и 6), и отношение величины нстанты скорости гидрирования диаметилацетиленилкарбинола $\frac{0}{t}$ см³/мин в весу q катализатора Ni-Реней, т. е. удельная каталитическая активность для каждого опыта, остается величиной постоянной и вной примерно 16,4.

Из кривых (рис. 5) также нетрудно заметить, что переход из «диффузионной» области в «кинетическую» совершается при одной и той же скости перемешивания (580 кач./мин.), независимо от количества катализатора.

Увеличение скорости реакции приводит к усиленному расходу водорода поверхности, т. е. диффузия водорода к поверхности катализатора ановится лимитирующим процессом в протекании реакции. В связи этим следует ожидать, что при гидрировании диметилацетиленилкарбила с увеличением количества катализатора переход границы «диффузионной» области в «кинетическую» должен происходить при больших тенсивностях перемешивания. В наших опытах этого не наблюдается. ія того чтобы найти удовлетворительное объяснение этому явлению, обходимо обратиться к рис. 4. Из рис. 4 видно, что уменьшение навески дрируемого вещества смещает границу перехода из «диффузионной» ласти в «кинетическую» область в сторону меньших скоростей перемешивания.

В последнем случае необходимо учитывать то обстоятельство, что концентрация гидрируемого вещества, отнесенная к количеству катализатора, остается постоянной при увеличении количества катализатора. Поэтому, зможно, в известных пределах начинает сказываться компенсация одих факторов, замедляющих переход из «диффузионной» области в «китическую», другими факторами, ускоряющими его.

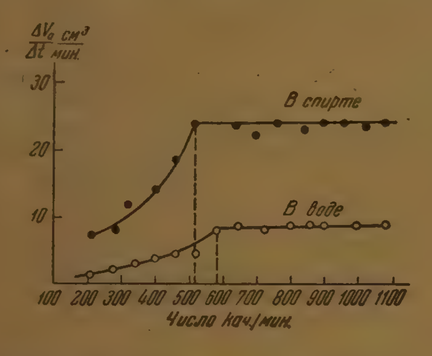


Рис. 7. Зависимость скорости гидрирования диметилацетиленилкарбинола в спирте и в воде от интенсивности перемешивания реакционной смеси

Представляет также интерес вопрос о влиянии природы растворителя положение «диффузионной» и «кинетической» областей протекания акции гидрирования диметилацетиленилкарбинола на никель-Реней.

Специального исследования по изучению влияния природы растворилля нами не проводилось. Однако на рис. 7 сопоставлены скорости гидрования диметилацетиленилкарбинола в воде и спирте при 0° С и позаны границы перехода «диффузионной» области в «кинетическую» каждом из этих растворителей. Рис. 7 показывает, что гидрирование дитилацетиленилкарбинола в спирте идет быстрее, чем в воде, как в «диффузионной» области, так и в «кинетической». Переход из «диффузионной» ласти в «кинетическую» при гидрировании в спирте осуществляется ри меньших скоростях перемешивания (520 кач./мин.), нежели в воде 80 кач./мин.).

Смещение границы перехода «диффузионной» области в «кинетическую» при гидрировании диметилацетиленилкарбинола в воде в сторону бóльших интенсивностей перемешивания свидетельствует о том, что в данных условиях начинает сказываться влияние поверхностного натяжения воды на скорость диффузии водорода к поверхности катализатора. Известно, что величина поверхностного натяжения для воды больше, чем величина поверхностного натяжения для этилового спирта, а растворимость таких газов, как H_2, N_2, O_2 и др., в различных жидкостях уменьшается с повышением поверхностного натяжения растворителя [9]. Поэтому, основываясь на этих свойствах воды и спирта, можно предположить, что, для того чтобы элиминировать влияние диффузионных процессов и перейти в «кинетическую» область при гидрировании в воде, необходима бóльшая интенсивность перемешивания, чем при гидрировании в спирте.

Выводы

1. Изучена кинетика гидрирования диметилацетиленилкарбинола в растворе 96% этилового спирта и в воде на скелетном никелевом катализаторе.

2. Установлено, что, независимо от температуры, навески гидрируемого вещества, природы растворителя (спирт, вода), количества катализатора, реакция гидрирования диметилацетиленилкарбинола протекает по нулевому порядку.

3. Изменение скорости перемешивания реакционной смеси позволило разграничить «диффузионную» и «кинетическую» область в процессе гидрирования.

4. В «диффузионной» области скорость реакции зависит от интенсивности перемешивания. В «кинетической» области скорость гидрирования не зависит от интенсивности перемешивания.

5. Установлено, что при гидрировании диметилацетиленилкарбинола в спиртовом растворе, при 0° С, переход границы из «диффузионной» области в «кинетическую» совершается при меньших скоростях перемешивания (520 кач./мин.), при 25° С и прочих равных условиях этот переход происходит при бóльших скоростях перемешивания (580 кач./мин.).

6. В «диффузионной» области кажущаяся энергия активации растет почти линейно с увеличением интенсивности перемешивания.

В «кинетической» области кажущаяся энергия активации остается постоянной и равной 4733 кал/моль.

7. Показано, что с увеличением навески гидрируемого вещества переход границы «диффузионной» области в «кинетическую» совершается при больших интенсивностях перемешивания. Это явление обусловливается, очевидно, лимитирующей стадией процесса — диффузией водорода.

8. Скорость гидрирования диметилацетиленилкарбинола в спирте почти в 3 раза больше скорости гидрирования того же вещества в воде при прочих равных условиях. Переход границы «диффузионной» области при гидрировании диметилацетиленилкарбинола в спирте осуществлялся при меньшей интенсивности перемешивания, чем при гидрировании в воде.

9. В «диффузионной» области скорость гидрирования диметилацетиленилкарбинола на скелетном никелевом катализаторе с увеличением количества катализатора изменяется по вогнутой кривой; в «кинетической» области скорость реакции растет пропорционально увеличению количества катализатора.

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова
Алма-Ата

Поступила
3.V. 1950

ЛИТЕРАТУРА

Я. Б. Зельдович, Журн. физ. химии, **13**, 173, 1939.
С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Журн. физ. химии, **19**, 239, 1945.
В. И. Гольданский и С. Ю. Елович, Журн. физ. химии, **20**, 1085, 1946.
С. Ю. Елович и Г. М. Жаброва, Теоретические основы гидрогенизации жиров, 1948.
Д. В. Сокольский, А. Бухман, Л. А. Бувалкина, Уч. зап. Каз. гос. ун-та им. С. М. Кирова, **8**, Химия, 57, 1948; Д. В. Сокольский и Л. А. Бувалкина, ДАН СССР, Нов. серия, LXXIII, № 3, 1950.
Д. В. Сокольский, Докторская диссертация, 1947.
Д. В. Сокольский, Уч. зап. Каз. гос. ун-та, **10**, Химия, 15, 1941.
H. S. Davis, Thomson a. Cvandall, Journ. Am. Chem. Soc., 54, 2340, 1932.
А. Н. Терновская и А. П. Белопольский, Журн. физ. химии, **24**, 43, 1950.

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТИЛЕНА

Е. Ф. Гросс, К. В. Нельсон и Я. М. Слободин

Как известно, структура высокополимеров изучена еще не достаточно полно. Химические методы исследования хотя и дали весьма ценные результаты, но не всегда еще позволяют сделать окончательные выводы о той или иной структуре полимера.

В настоящей работе мы предприняли спектроскопическое исследование одного из наиболее простых полимеров, а именно полиизобутилена. Изобутилен является удобным объектом для исследования, так как его молекула имеет одну двойную связь, вследствие чего полимеризация идет линейно, дает возможность получить последовательный ряд полимерных форм от димера до высокомолекулярного полимера и, кроме того, возможность изомеризационных процессов практически исключена.

Мы полагаем, что рациональное исследование спектра высокополимера, ввиду его сложности, необходимо вести последовательно, начиная с самых низкомолекулярных форм. Только таким образом можно надеяться подойти к правильной интерпретации сложного спектра полимерной молекулы.

Исходя из этого, мы исследовали полиизобутилен с последовательно возрастающей степенью полимеризации: димер, тример, тетрамер, пентамер. Дальнейших членов последовательного ряда не было в нашем распоряжении. Однако, как вытекает из наших исследований, изучение дальнейших членов полимерного ряда, повидимому, не представляет особой необходимости для затрагиваемого здесь вопроса. Имевшийся в нашем распоряжении полимер со средним молекулярным весом 800 (15-,16-кратный полимер), спектр которого был нами так же исследован, служил промежуточным звеном между низкомолекулярными и высокомолекулярными формами.

Применяя спектроскопическую методику, можно было надеяться выяснить структуру полиизобутилена, изучая изменение спектра по мере усложнения молекулы. При изучении сложных молекул спектроскопические методы исследования становятся более эффективными, если их результаты сопоставлять с данными химического анализа. Поэтому ниже при разборе вероятных структур изобутилена мы используем результаты обоих методов.

Теоретическое рассмотрение вопроса о строении изобутилена на основании химических исследований приводит к нескольким возможным структурам для каждой полимерной формы.

В наших исследованиях препараты изобутилена приготовлялись выделением путем фракционирования низкомолекулярных полимеров определенного молекулярного веса (димер, тример, тетрамер, пентамер). Каждая из низкомолекулярных фракций должна была содержать все те изомеры, которые могут образоваться в результате полимеризации изобутилена. Выделение отдельных изомеров не производилось из-за чрезвычайной трудности этой задачи. Таким образом все те структуры, которые на основании химических данных теоретически возможны, должны были бы присутствовать в низкомолекулярных препаратах изобутилена, имевшихся в нашем распоряжении, если только эти структуры действительно образуются при полимеризации изобутилена.

В этой работе мы не ставим своей целью дать полную интерпретацию ех частот спектров комбинационного рассеяния, полученных нами для зкомолекулярных форм изобутилена. В первую очередь, мы ограничиэмся разбором лишь тех частот, которые могут характеризовать колебания уппы атомов, в которых углероды связаны двойной связью. Целесоэазность рассмотрения именно этих частот обусловлена, с одной стороны, и, что в зависимости от положения в молекуле групп $C = C$ можно шить интересующие нас структурные задачи, и, с другой стороны, тем,) частоты, характерные для групы $>C = C<$, изучены более полно, чем угие линии в спектрах непредельных углеводородов.

Поэтому выводы, делаемые на основании анализа колебаний атомов и двойной связи, можно считать более надежными.

Из большого экспериментального материала установлено: если группа двойной связью находится на конце цепи, т. е. имеется

$$>C = C\begin{matrix} H \\ H \end{matrix},$$

она характеризуется следующими частотами: $\delta = 1100$ см$^{-1}$, $\delta = 1415$ см$^{-1}$, $= 1633 - 1650$ см$^{-1}$, $\nu = 3081$ см$^{-1}$, $\delta = 1100$ см$^{-1}$ соответствует деформаонным колебаниям связи $C - H$ относительно двойной связи. $\delta = 1415$ см$^{-1}$ ›тветствует деформационным колебаниям связей $C - H$ друг относительно уга.

Валентные колебания $C = C$ связи, расположенной на конце цепи, гут лежать в интервале частот 1633—1650 см$^{-1}$. Валентные колебания – H связи имеют частоту 3081 см$^{-1}$. Если же двойная связь $C=C$ надится в середине цепи, то валентные колебания углеродов по этой связи еют частоту, лежащую в интервале $\nu = 1667 - 1680$ см$^{-1}$.

Ниже приводятся в последовательном порядке структуры низкомолелярных форм изобутилена по химическим данным и обсуждается возжность их существования на основании результатов, полученных нами тем изучения спектров рассеяния.

Димеры

Образование димеров при полимеризации изобутилена

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}>C = CH_2$$

рной кислотой изучалось еще А. М. Бутлеровым и Вагнером, которые ишли к заключению, что образуются две формы следующего строения:

$$\text{I } CH_3 - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}} - CH_2 - C\begin{matrix} CH_2 \\ CH_3 \end{matrix} ; \quad \text{II } CH_3 - \underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}} - CH = C\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

При этом считалось, что преимущественно образуется форма II, а первая ›рма присутствует в незначительных количествах.

Путем полимеризации мономера изобутилена серной кислотой с послеющим фракционированием мы выделили димерную фракцию, которая іляется смесью изомеров диизобутилена.

Среди частот полученного нами спектра комбинационного рассеяния ета этой фракции содержатся следующие интересующие нас частоты: .00 см$^{-1}$, 1404 см$^{-1}$, 1644 см$^{-1}$, 1668 см$^{-1}$, 3079 см$^{-1}$.

Первые три частоты и $\nu = 3079$ см$^{-1}$ указывают на то, что в молекуле имеется группа

$$>C = C\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix},$$

т. е. двойная связь расположена на конце цепи. Это соответствует I структуре димера. Частота 1668 см$^{-1}$ относится к колебаниям связи $C = C$ находящейся в середине цепи, что соответствует структуре II.

Таким образом спектроскопические данные для димеров вполне согласуются со структурами I и II, предполагавшимися ранее на основании химических исследований, и указывают на тот факт, что при полимеризации изобутилена одновременно образуются обе формы. Но при этом обе формы образуются приблизительно в равных количествах, о чем можно судить по соотношению интенсивностей частот для двойной связи ($\nu = 1644$ см$^{-1}$ $\nu = 1668$ см$^{-1}$), которые по визуальной оценке одинаковы.

Спектры комбинационного рассеяния чистых 2, 2, 4-триметилпентен-4 и 2, 2, 4-триметилпентен-3 (в нашем случае структуры I и II) были получены Ранком и Борднером [1]. Сравнение этих спектров с полученным нами для димера изобутилена показывает, что частоты для димерной фракции состоят из частот для 2,2,4-триметилпентен-4 и 2,2,4-триметилпентен-3, а частот, которые бы не укладывались в спектры чистых веществ, не обнаружено.

На основании этого можно сказать, что в нашем случае, повидимому, структурами I II исчерпываются димерные формы.

Тример

Для тримера теория предвидит восемь изомерных форм. Однако не все они образуются при полимеризации изобутилена. Уитмор [2] на основании электронных представлений считает, что главным образом должны получиться следующие формы изобутилена:

$$\text{I}\quad CH_3-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}}-CH=\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}}-CH_3;\qquad \text{II}\quad CH_3-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}}-CH_2-\overset{\overset{\large CH_2}{\|}}{C}-CH_2-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}}-CH_3.$$

и в меньшем количестве формы:

$$\text{III}\quad CH_3-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}}-CH_2-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}}-CH_2-C\begin{smallmatrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix};\qquad \text{IV}\quad CH_3-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}}-CH_2-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large CH_3}{|}}{C}}-CH=C\begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix}.$$

В чистом виде ни один из изомеров триизобутилена выделен не был, но на основании химических данных по смеси изомеров тримера следует, что все четыре формы могут существовать.

Как видно из приведенных структур, наиболее существенное отличие строения изомеров триизобутилена заключается в положении двойной связи.

Полученный нами спектр комбинационного рассеяния тримера, приготовленного полимеризацией изобутилена флоредином, для группы с двойной связью содержит следующие частоты: $\delta_1 = 1105$ см$^{-1}$, $\delta_2 = 1406$ см$^{-1}$, $\nu_3 = 1636$ см$^{-1}$, $\nu_4 = 1652$ см$^{-1}$, $\nu_5 = 1671$ см$^{-1}$; $\nu_6 = 3087$ см$^{-1}$.

Частоты δ_1, δ_2, ν_3, ν_4, ν_6 свидетельствуют о присутствии группы

$$>C=C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown H\end{matrix}.$$

астота ν_5 соответствует положению двойной связи $C=C$ в середине олекулы. Таким образом из приведенных частот следует, что образующийся ри полимеризации триизобутилен состоит из форм, имеющих двойную язь как на конце цепи, так и в середине.

Мы не касаемся здесь вопроса о более детальном анализе всех спектро-копических данных для выяснения возможности присутствия в образце аждой из четырех форм в отдельности. Отметим лишь, что из соотношения нтенсивностей для частот двойной связи, которое визуально может быть ценено, как

$$I_3:I_4:I_5=1:1:0{,}7,$$

ледует заключить, что изомеры, имеющие двойную связь в середине епи, присутствуют в меньшем количестве.

Существенным фактом, отличающим спектр тримера от спектра димера, вляется присутствие в спектре триизобутилена трех частот для двойной вязи $C=C$: $\nu_3=1636$ см$^{-1}$; $\nu_4=1652$ см$^{-1}$; $\nu_5=1671$ см$^{-1}$, причем две з них ν_3 и ν_4 попадают в область колебания двойной связи, располо-енной на конце цепи. В то время как для димера наблюдались только ве: $\nu_{\text{дим I}}=1644$ см$^{-1}$; $\nu_{\text{дим II}}=1668$ см$^{-1}$. Кроме того, нам кажется не лучайно, что

$$\nu_{\text{дим I}}-\nu_3=\nu_4-\nu_{\text{дим I}},$$

е. 1644 см$^{-1}$ находится посередине между двух частот тримера ν_3 и ν_4. Объяснение этому мы попытаемся дать ниже после рассмотрения всех кспериментальных данных.

Тетрамер

Вопрос о структуре тетрамеров и более высокомолекулярных полимеров о сих пор не выяснен.

Применяя рассуждения, аналогичные тем, которые делались Уитмором ри выводе структур триизобутиленов, можно предсказать, что тетрамер зобутилена должен состоять из следующих форм:

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH=C(CH_2-C(CH_3)_2-CH_3)-CH_2-C(CH_3)_2-CH_3; \qquad \text{I}$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(=CH_2)-CH_3; \qquad \text{II}$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH=C(CH_3)-CH_3. \qquad \text{III}$$

На основании теоретических соображений Уитмором было сделано предположение, что в основном должна образовываться структура I, а две другие могут присутствовать лишь в незначительных количествах.

Нами был получен тетрамер полимеризацией изобутилена флоредином.

Спектр комбинационного рассеяния этого препарата содержит следующие частоты для группы с двойной связью: $\delta_1 = 1110$ см$^{-1}$; $\delta_2 = 1408$ см$^{-1}$; $\nu_3 = 1637$ см$^{-1}$; $\nu_4 = 1650$ см$^{-1}$; $\nu_5 = 3078$ см$^{-1}$; что соответствует наличию группы

$$\begin{matrix} & & & & \mathrm{H} \\ \diagdown & & & \diagup & \\ & \mathrm{C} = \mathrm{C} & & & \\ \diagup & & & \diagdown & \\ & & & & \mathrm{H} \end{matrix} .$$

Как и для тримера, в спектре тетраизобутилена мы наблюдаем две интенсивные линии для двойной связи $C = C$, расположенной на конце цепи; с частотами $\nu_3 = 1637$ см$^{-1}$ и $\nu_4 = 1650$ см$^{-1}$. При этом также имеет место соотношение:

$$\nu_{\text{дим I}} - \nu_3 \approx \nu_4 - \nu_{\text{дим I}},$$

где ν_3 и ν_4 — частоты двойной связи, наблюдаемые в спектре тетрамера.

Частота для двойной связи $C = C$ в середине цепи в нашем спектре отсутствует.

На основании этого можно считать, что при полимеризации изобутилена образуется, главным образом, тетрамер со структурой, которая содержит двойную связь на конце цепи.

Так как методика спектров комбинационного рассеяния, как известно, не является чувствительной к небольшим концентрациям, то из наших спектроскопических опытов нельзя сделать заключения о полном отсутствии в исследованном нами образце тетрамера структур, в которых двойная связь расположена в середине цепи. Можно только с уверенностью сказать, что, во всяком случае, концентрация форм с двойной связью в середине цепи значительно меньше концентрации изомера с двойной связью на конце.

Параллельно с исследованием спектра комбинационного рассеяния, тетрамер был изучен нами методами химического анализа.

В результате озонирования препарата тетраизобутилена получились:

1. Муравьиная кислота CH_2O в количестве 1,17 г.

2. Кетон с молекулярным весом 230, определенным по температуре замерзания раствора в бензоле, в количестве 5,6 г. Кетону должна быть приписана следующая структура:

$$\begin{matrix} & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_3} \\ & | & & | & & | & & \diagup \\ \mathrm{CH_3} - & \mathrm{C} & - \mathrm{CH_2} - & \mathrm{C} & - \mathrm{CH_2} - & \mathrm{C} & - \mathrm{CH_2} - & \mathrm{C} \\ & | & & | & & | & & \diagdown\!\diagdown \\ & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{CH_3} & & \mathrm{O} \end{matrix} .$$

Рассчитанный молекулярный вес для этой структуры 226.

3. Триметилуксусная кислота, которая была характеризована по температуре плавления и по анализу ее серебряной соли, в количестве 0,18 г. Кислота имеет структуру следующего вида:

$$\begin{matrix} & \mathrm{CH_3} & \\ & | & \\ \mathrm{CH_3} - & \mathrm{C} & - \mathrm{COOH}. \\ & | & \\ & \mathrm{CH_3} & \end{matrix}$$

Основная масса состояла из формальдегида и кетона, и лишь в малом
личестве образовалась триметилуксусная кислота. На основании этого
жно утверждать, что и по химическим данным, структура тетрамера I,
е. с двойной связью в середине молекулы, может получаться при
лимеризации изобутилена только в незначительном количестве.

При азонолизе ацетон не обнаружен, что указывает на полное отсут-
вие формы III.

Таким образом химические данные полностью согласуются с резуль-
тами, полученными на основании спектров комбинационного рассеяния.

Предположение Уитмора о преобладании структуры I не подтвер-
дается всей совокупностью наших опытов.

Следовательно, при полимеризации изобутилена в подавляющем коли-
естве образуется тетрамер со структурой II.

Пентамер

Исходя из структурно-химических соображений, можно показать, что,
ачиная с пентамера, число предполагаемых изомерных форм, образую-
ихся при полимеризации изобутилена, т. е. в результате присоедине-
ия к молекуле тетрамера одной молекулы мономера, сократится до
вух. Эти формы, отличающиеся друг от друга лишь положением двой-
ой связи, имеют следующий вид:

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(=CH_2)-CH_3 \quad . \qquad I$$

$$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH=C(CH_3)_2 \quad . \qquad II$$

Нами был приготовлен препарат пентамера путем полимеризации
зобутилена флоредином.

Спектр комбинационного рассеяния этого образца содержит для группы
двойной связью следующие частоты: $\delta_1 = 1105$ см$^{-1}$, $\delta_2 = 1410$ см$^{-1}$,
$= 1640$ см$^{-1}$, $\nu_4 = 1649$ см$^{-1}$, $\nu_5 = 3070$ см$^{-1}$; $\nu_6 = 3085$ см$^{-1}$.

Все они указывают на присутствие группы

$$>C=C<^{H}_{H} \quad .$$

астоты, отвечающей колебаниям двойной связи $C=C$, расположенной
середине цепи ($\nu \approx 1670$ см$^{-1}$), на спектрограмме не обнаружено.

Таким образом, исходя из спектроскопических данных, можно
тверждать, с точностью, которую могут дать спектры комбинационного
ассеяния (порядка 5% концентрации примеси), что пентамер изобути-
ена образуется в процессе полимеризации в форме, соответствующей
труктуре I, т. е. с двойной связью на конце полимерной цепи.

Как и в спектрах тримера и тетрамера, у пентамера наблюдаются
акже две близкие частоты для связи $C=C$ ν_3 и ν_4, соответствующие
оложению двойной связи на конце цепи.

При этом имеет место аналогичное соотношение:

$$\nu_{дим\,I} - \nu_3 \approx \nu_4 - \nu_{дим\,I'}$$

. е. ν_3 и ν_4 симметрично смещены относительно положения 1644 см$^{-1}$.

Мы привели основные экспериментальные результаты, полученные для низкомолекулярных полимеров изобутилена. Но для того, чтобы можно было экстраполировать выводы, которые мы сделаем, исходя из закономерностей изменения спектра комбинационного рассеяния с нарастанием цепи полимерной молекулы от димера до пентамера, на высокомолекулярные образования изобутилена, и распространить наши заключения о процессе полимеризации на высокополимер, нами был исследован еще, как промежуточная ступень к каучукоподобным оппанолу и вистанексу, полиизобутилен со средним молекулярным весом 800.

Полимер со средним молекулярным весом 800 ($M_{ср}=800$)

Образец, полученный полимеризацией изобутилена флоредином, представлял смесь различных по длине молекул и содержал все формы, которые могут образоваться в процессе полимеризации, за исключением самых низкомолекулярных, которые были отогнаны в вакууме (димеры, тримеры, тетрамеры). Таким образом наш объект может содержать как низкомолекулярные образования изобутилена, начиная с пентамера, так и высокополимерные молекулы, характерные для каучукоподобных оппанола и вистанекса. Следовательно, спектр комбинационного рассеяния должен отразить все особенности, отличающие составляющие смеси, с учетом процентного соотношения компонент.

Полученный спектр полиизобутилена $M_{ср} = 800$ содержал следующую характерную группу частот: $\delta_1 = 1102$ см$^{-1}$, $\nu_2 = 1637$ см$^{-1}$, $\nu_3 = 1650$ см$^{-1}$, $\nu_4 = 3071$ см$^{-1}$, $\nu_5 = 3089$ см$^{-1}$.

Все эти частоты относятся к группе $>C = CH_2$, расположенной на конце молекулы. При этом, так же как и в ранее отмеченных случаях (тримера, тетрамера, пентамера), на спектрограмме появляются две частоты, характерные для колебания по двойной связи $C = C$, находящейся на конце цепи: $\nu_2 = 1637$ см$^{-1}$ и $\nu_3 = 1650$ см$^{-1}$, смещенные относительно положения 1644 см$^{-1}$ на $\Delta\nu \approx \pm 6$ см$^{-1}$. Частоту, которая бы могла быть отнесена к колебанию связи $C = C$, расположенной в середине молекулы, мы не обнаружили.

Из этого следует, что промежуточный продукт полиизобутилена с $M_{ср} = 800$ содержит молекулы полимера, построенные так, что двойная связь $C = C$ находится в конце полимерной цепи.

Из всего сказанного вытекает, что процесс полимеризации идет таким образом, что дальнейшее развитие получают лишь те формы, в которых двойная связь расположена на конце цепи. При этом, как мы видели на примере структур тетрамера и пентамера, существует повторяемость структурных элементов в полимерной молекуле с двойной связью на конце цепи. Нужно полагать, что такая повторяемость структурных элементов будет характерна и для высокомолекулярных полимеров типа оппанола и вистанекса; и в этих полимерах следует ожидать наличия двойной связи, главным образом, на конце цепи.

Итак, можно считать, что каучукоподобные полимеры изобутилена представляют собой линейную молекулу с чередованием вторичных и четвертичных углеродных атомов с двойной связью, расположенной на конце цепи, т. е. имеют структуру:

```
        C       C       C       C       CH2
        |       |       |       |      //
···C — C — C — C — C — C — C — C —···— C
        |       |       |       |      \
        C       C       C       C       CH3
```

На приведенной структуре показано правильное чередование вторичных и четвертичных углеродов. Однако такое правильное распределение

еньев в макромолекуле полиизобутилена не вытекает непосредственно приведенного выше экспериментального материала как химического, к и спектроскопического. Возможно и неправильное, случайное чередование вторичных и четвертичных углеродных атомов в полимерной пи. Вопрос этот пока остается открытым.

В табл. 1 приведены частоты C = C связи для исследованных нами олиизобутиленов.

Таблица 1

Димер	Тример	Тетрамер	Пентамер	$M_{ср} = 800$
1644 см$^{-1}$	1636 см$^{-1}$	1637 см$^{-1}$	1640 см$^{-1}$	1637 см$^{-1}$
	1652 см$^{-1}$	1650 см$^{-1}$	1649 см$^{-1}$	1650 см$^{-1}$
1668 см$^{-1}$	1671 см$^{-1}$			

Отсутствие частоты ~ 1670 см$^{-1}$ в тетрамере, пентамере и $M_{ср} = 800$ ыло истолковано нами выше.

Рассмотрим остальные частоты для двойной связи. Мы видим, что астота 1644 см$^{-1}$ ни в тримере, ни в более высокомолекулярных соединениях изобутилена не встречается. Вместо нее появляются две симметично расположенные частоты, смещенные относительно положения 1644 см$^{-1}$ а $\Delta\nu = \pm 8$ см$^{-1}$ в тримере, $\Delta\nu = \pm 7$ см$^{-1}$ в тетрамере, $\Delta\nu = \pm 6$ см$^{-1}$ пентамере, $\Delta\nu = \pm 6$ см$^{-1}$ в полимере $M_{ср} = 800$.

Наиболее вероятное объяснение наблюдаемого расщепления состоит том, что, повидимому, колебание с частотой 1644 см$^{-1}$, характерное ля двойной связи C = C, расположенной на конце молекулы, резонирует другим колебанием, имеющим значение частоты первого обертона $2\nu_i$, ли составной частоты $\nu_k + \nu_l$, близкое к значению 1644 см$^{-1}$, т. е. роисходит ферми-резонанс.

Для случая многоатомных молекул резонансное расщепление указанного типа явление не редкое, и по мере усложнения молекулы и увеличения числа ее колебаний возможности резонансных расщеплений безгранично возрастают.

Полиизобутилен является несимметричной многоатомной молекулой, одержащей группы CH_2 и CH_3, которые, как известно, увеличивают озможности резонанса.

В тримере, тетрамере, пентамере и полимере со средним молекулярным весом 800 можно указать несколько возможных вариантов резонирования частоты двойной связи C = C $\nu = 1644$ см$^{-1}$ с другими колебаниями, имеющими близкие энергетические уровни в обертонах или оставных частотах.

Но, как известно [3], для того чтобы осуществился резонанс двух ровней, кроме совпадения энергий необходимо, чтобы они принадлежали одному и тому же типу симметрии. Для выяснения этого вопроса еобходимо произвести анализ поляризационных измерений спектров омбинационного рассеяния.

Другое возможное объяснение появления двух частот для двойной вязи C = C, лежащих около положения 1644 см$^{-1}$, заключается в следующем. В молекуле полиизобутилена, содержащей структурную группу:

$$-C\begin{matrix} {/\!\!/} CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{matrix},$$

на конце цепи, возможны вращательные переходы этой группы вокруг ординарной связи, соединяющей ее с остальной частью макромолекулы. В результате этого могут появиться поворотные изомеры, которые будут иметь несколько различные частоты двойной связи, соответствующие различным ориентациям конечной группы.

Выводы

1. Получены спектры комбинационного рассеяния низкомолекулярных форм изобутилена: димера, тримера, тетрамера, пентамера и $M_{ср} = 800$.

2. Произведен анализ частот, относящихся к колебаниям группы

$$\begin{array}{c} \diagdown \quad\;\; \diagup H \\ C = C \\ \diagup \quad\;\; \diagdown H \end{array} .$$

3. Установлено, что димер изобутилена состоит из двух форм, отличающихся друг от друга положением двойной связи $C = C$. Обе формы образуются примерно в одинаковых количествах.

4. Тример состоит из различных форм. Число молекул тримера с двойной связью на конце больше, чем число молекул с двойной связью в середине цепи.

5. Образующиеся при полимеризации изобутилена тетрамер, пентамер и $M_{ср} = 800$ в основном состоят из форм, имеющих структуру с двойной связью на конце цепи.

6. Обнаружено расщепление линии двойной связи $C = C$, находящейся на конце цепи, на две симметрично смещенные относительно положения 1644 $см^{-1}$.

7. Из всей совокупности наших данных следует, что в процессе полимеризации изобутилена молекула полимера строится так, что связь $C = C$ находится на конце цепи.

Государственный университет
им. А. А. Жданова
Ленинград

Поступила
16.V.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. D. H. Rank a. E. R. Bordner, Journ. Chem. Phys., **3**, 248, 1935.
2. F. C. Whitmore, Journ. Amer. Chem. Soc., **63**, 2035, 2200, 1941.
3. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, И. Л., 1949, стр. 235.

zhurnal-fizicheskoi-khimii-1951-03-25-3

СОДЕРЖАНИЕ

дписано к печати 10/IV 1951 г. Форм. бум. $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. 4. Печ. л. 10,96+2 вкл.
.-изд. л. 11,6 Т-03005 Тираж 3400 экз. Зак. 959

2-я типография Издательства Академии Наук СССР.
Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.